

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-120467

(43)Date of publication of application : 23.04.2002

(51)Int.Cl.

B41N 1/14
G03F 7/00
G03F 7/004

(21)Application number : 2000-315392

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 16.10.2000

(72)Inventor : HOSHI SATOSHI

(54) ORIGINAL PLATE FOR LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an original plate for a heat mode type lithographic printing plate excellent in discriminating properties between an image part and a non- image part, the making of which can be easily possible without requiring a developing treatment and can be possible through direct installation on a printing machine, which is excellent in plate wearability, which develops a few printing scumming on a printing surface, and, especially, the making of which can be easily possible by a laser light scanning type image exposing system.

SOLUTION: A photosensitive layer including a hydrophobizing precursor, a photothermal converting agent and metal particles is made on a support.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-120467

(P2002-120467A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 0 9 6
7/004	5 0 1	7/004	5 0 1 2 H 1 1 4
	5 0 5		5 0 5
	5 2 1		5 2 1
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 31 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-315392(P2000-315392)

(22) 出願日 平成12年10月16日 (2000. 10. 16)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 星 聡

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版用原版

(57) 【要約】

【課題】 現像処理を必要としないで、簡易に製版できて、直接に印刷機に装着して製版することが可能で、しかも耐刷性にすぐれ、印刷面上の印刷汚れも少なく、とくに、レーザー光による走査型の画像露光方式によって容易に製版できて、画像部と非画像部との識別性に優れたヒートモード型の平版印刷版用原版を提供する。

【解決手段】 支持体上に、疎水性化前駆体と光熱変換剤と金属微粒子とを含有する感光層を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、疎水性化前駆体と光熱変換剤と金属微粒子とを含有する感光層を有する平版印刷版用原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、現像不要で、耐刷性に優れた平版印刷版とすることができる平版印刷版用原版に関する。より詳しくは、ヒートモードの画像記録によって製版できて、かつデジタル信号に基づいた走査露光による画像記録も可能であり、且つ現像することなく印刷機に装着して製版・印刷することも可能な平版印刷版用原版に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、平版印刷版は、印刷過程でインクを受容する親油性の画像部と湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。このような平版印刷版用原版としては、従来から、親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けた PS 版が広く用いられている。一方、近年のこの分野の動向としては、画像情報をコンピュータを用いて電子的に処理、蓄積、出力するデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきている。これに伴い、レーザー光のような高収束性の放射線にデジタル化された画像情報を担持してこの光で原版を走査露光し、リスフィルムを介することなく、直接印刷版を製造するコンピュータ・トゥ・プレート技術が注目されている。したがって、この目的に適応した印刷版用原版を得ることが重要な技術課題となっている。

【0003】デジタル化技術に組み込みやすい走査露光による印刷版の製造方法として、最近、半導体レーザー、YAG レーザ等の固体レーザーで高出力のものが安価に入手できるようになってきたことから、特にこれらのレーザーを画像記録手段として用いる製版方法が有望視されるようになってきている。従来方式の製版方法では、感光性原版に低～中照度の像様露光を与えて光化学反応による原版面の像様の物性変化によって画像記録を行っているが、高出力レーザーを用いた高パワー密度の露光を用いる方法では、露光領域に瞬間的な露光時間の間に大量の光エネルギーを集中照射して、光エネルギーを効率的に熱エネルギーに変換し、その熱により化学変化、相変化、形態や構造の変化などの熱変化を起こさせ、その変化を画像記録に利用する。つまり、画像情報はレーザー光などの光エネルギーによって入力されるが、画像記録は熱エネルギーによる反応によって記録される。通常、このような高パワー密度露光による発熱を利用した記録方式はヒートモード記録と呼び、光エネルギーを熱エネルギーに変えることを光熱変換と呼んでいる。

【0004】ヒートモード記録手段を用いる製版方法の大きな長所は、室内照明のような通常の照度レベルの光

では感光せず、また高照度露光によって記録された画像は定着が必須ではないことにある。つまり、画像記録にヒートモード感材を利用すると、露光前には室内光に対して安全であり、露光後にも画像の定着は必須ではない。従って、例えばヒートモード露光により不溶化若しくは可溶化する画像記録層を用い、機上現像方式にも望ましく、コンピュータ・トゥ・プレート方式にも展開し易い平版印刷版用原版を得ることも可能となると期待される。ヒートモード記録に基づく平版印刷版の好ましい製造法の一つとして、親水性の基板上に疎水性の画像記録層を設け、画像状にヒートモード露光し、疎水性層の溶解性・分散性を変化させ、必要に応じて湿式現像により非画像部を除去する方法が提案されている。

【0005】また、高出力のレーザー光の照射によって熱の作用によって照射部の画像層を熱飛散させて除去する（アブレーションと呼ばれる）方法も開示されている。さらに、表面の親水性・疎水性の度合の熱による変化、すなわち極性変化を利用する簡易製版方法として、疎水性ワックスやポリマーラテックスなどの熱可塑性ポリマーを親水層に添加して、熱により表面へ相分離させて疎水化する方法が特公昭 44-22957 号、特開昭 58-199153 号、US 3,168,864 号などで提案されている。しかし、これらの開示技術は識別性が不足していること、とくに親水性が不足して印刷汚れが懸念されることなどにより改善が望まれている。画像部と非画像部の十分な識別性は印刷品質や耐刷性の向上に直結する基本的な重要特性であり、したがって識別性と製版作業の簡易性を併せ有する製版技術、とりわけ、識別性が高く、感度が十分で、現像処理が不要で、かつヒートモードで製版できる技術の開発が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ヒートモードの製版方式の前記した欠陥を解決して性能向上を図ることである。すなわち、本発明の目的は、現像処理を必要としないで、簡易に製版できて、直接に印刷機に装着して製版することも可能な、しかも耐刷性にすぐれ、印刷面上の印刷汚れも少ないヒートモード型の平版印刷版用原版を提供することにある。とくに、本発明の目的は、レーザー光による走査型の画像露光方式によって容易に製版できて、画像部と非画像部との識別性に優れたヒートモード型の平版印刷版用原版を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題に対して鋭意検討を行った結果、レーザー光を光熱変換剤で変換した熱によって金属微粒子と疎水性化前駆体とを熱融着させ、それにより得られたインキ受容性領域

（疎水性領域）が機械的強度（耐刷性）に優れることを見出して、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、支持体上に、疎水性化前駆体と光熱変換剤と金属微

粒子とを含有する感光層を有する平版印刷版用原版である。

【0008】本発明の平版印刷版用原版は、その感光層に含まれる金属微粒子の熱融着作用によって、像様疎水性領域が画像記録層表面に形成される。すなわち、光熱変換して生じた熱によって温度が金属微粒子の融点以上に上昇し、その結果、金属微粒子が疎水性化前駆体と共に熱融着して像様疎水性領域が感光層表面に形成される。このように、感光層の光照射を受けた部分では、融着金属の表面層と疎水性化前駆体との熱融着層が像様疎水性領域を形成し、識別性に優れた印刷品質が実現し、しかも、このようにして形成された熱融着金属表面層は機械的強度が大きいため耐刷性も優れる。加えて、本発明の平版印刷版用原版を用いた製版工程は、レーザー光照射等による画像形成の後、現像処理を必要としない簡易なものであり、発明の目的を十分に満たすものである。本発明の平版印刷版用原版は、ヒートモードの像様光照射を行うだけで被照射部は、インキ受容性の像様疎水性領域となり、親水性を示す画像記録層表面の非照射領域と著しい極性の差を生じさせることができるので、印刷汚れも少なく耐刷性も優れた印刷版を現像不要の簡単な方法で作製できる。

【0009】本来、本発明の平版印刷版用原版の感光層に含まれる金属微粒子にも、光熱変換剤としての機能を有するものもあるが、平版印刷版用原版の感度を高くするため、即ち該金属微粒子の融着性を高めるために該金属微粒子の粒径を小さくすると、該金属微粒子は、特に長波長域の光吸収強度が小さくなりその光熱変換能を失うことがあった。そこで本発明の平版印刷版用原版は、その感光層に、粒径を小さくした金属微粒子の吸収極大よりも長波長領域に吸収極大を有する光熱変換剤を必須に含有させたものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の具体的な態様の詳細は以下に記す。本発明の平版印刷版用原版の感光層に含有される金属微粒子は、熱融着して疎水性領域を形成するものであるが特に限定されないが、好ましくは Si、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Mo、Ag、Au、Pt、Pd、Rh、In、Sn、W、Te、Pb、Ge、Re、Sb の単体又は合金の微粒子が挙げられる。これらの金属微粒子を構成する金属の中でもより好ましい金属は、熱融着し易い融点がおおよそ 1000℃ 以下の金属、たとえば Re、Sb、Te、Au、Ag、Cu、Ge、Pb 及び Sn である。また、とくに好ましいのは、融点も比較的低い金属の微粒子、たとえば Ag、Au、Cu、Sb、Ge 及び Pb で、さらに好ましい元素は Ag、Au 及び Cu が挙げられる。

【0011】これらの粒子の粒径は、1 μm 以下、好ましくは、0.001~0.5 μm、さらに好ましくは、

0.002~0.2 μm である。微小であるほど、熱融着温度は低下する、つまりヒートモードの光感度が高くなって好都合であるが、粒子の分散が難しく、1 μm を超えると、金属微粒子が熱融着し難くなり、感度が低下する。以上に述べた金属単体及び合金の微粒子は、表面を親水性化処理することによって、本発明の効果がより発揮される。表面親水性化の手段は、親水性でかつ粒子への吸着性を有する化合物、例えば界面活性剤で表面処理したり、粒子の構成物質と反応する親水性基をもつ物質で表面処理したり、保護コロイド性の親水性高分子皮膜を設けるなどの方法を用いることができる。とくに好ましいのは、表面シリケート処理であり、例えば鉄微粒子の場合は、70℃の珪酸ナトリウム（3%）水溶液に 30 秒浸漬する方法によって表面を十分に親水性化することができる。他の金属微粒子も同様の方法で表面シリケート処理を行うことができる。

【0012】次に、本発明の平版印刷版用原版の感光層に含有される、光熱変換剤について説明する。該光熱変換剤としては、紫外線、可視光線、赤外線、白色光線等の光を吸収して熱に変換し得る物質ならば全て使用でき、特に好ましいのは、前記金属微粒子の吸収極大よりも長波長領域に吸収極大を有する、具体的には、波長 760 nm から 1200 nm の赤外線を有効に吸収する染料及び顔料、すなわち IR 色素である。

【0013】本発明に使用される染料としては、市販の染料および文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和 45 年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノニンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、金属チオレート錯体などの染料が挙げられる。好ましい染料としては、例えば特開昭 58-125246 号、特開昭 59-84356 号、特開昭 59-202829 号、特開昭 60-78787 号等に記載されているシアニン染料、特開昭 58-173696 号、特開昭 58-181690 号、特開昭 58-194595 号等に記載されているメチン染料、特開昭 58-112793 号、特開昭 58-224793 号、特開昭 59-48187 号、特開昭 59-73996 号、特開昭 60-52940 号、特開昭 60-63744 号等に記載されているナフトキノロン染料、特開昭 58-112792 号等に記載されているスクワリウム色素、英国特許第 434,875 号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0014】また、米国特許第 5,156,938 号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第 3,881,924 号記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭 57-142645 号（米国特許第 4,327,169 号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭 58-181051 号、同

58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

【0015】本発明に使用される顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0016】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等)

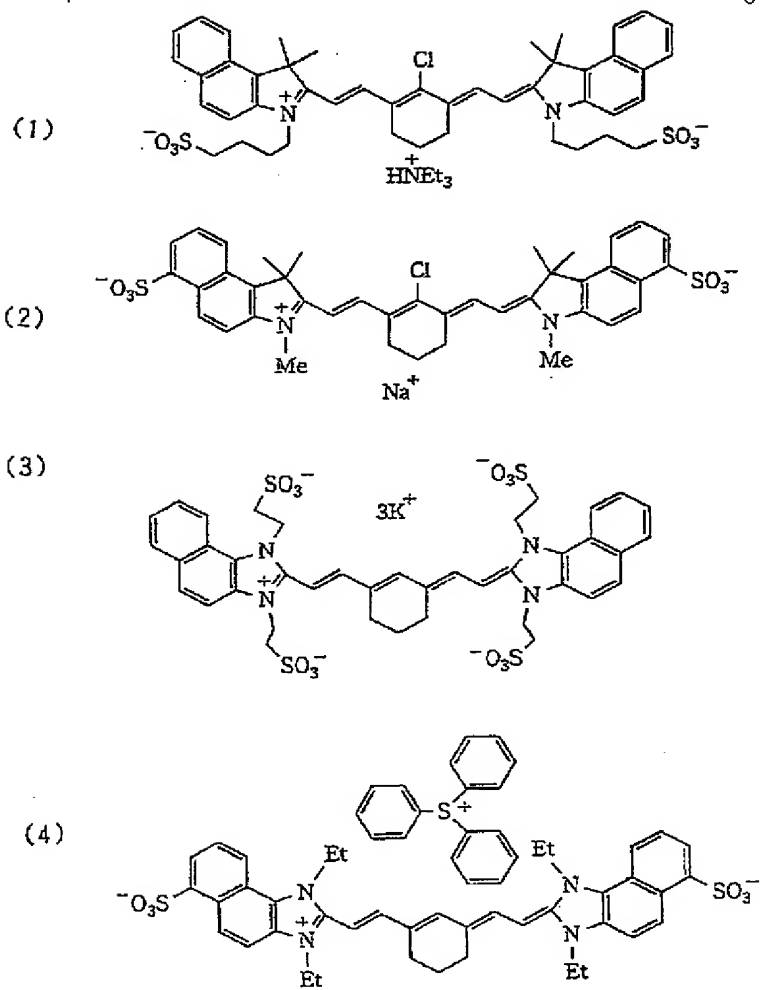
を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)および「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0017】顔料の粒径は0.01 μ m~10 μ mの範囲にあることが好ましく、0.05 μ m~1 μ mの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 μ m~1 μ mの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 μ m未満のときは分散物の感応性組成物の塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 μ mを越えると塗布後の感光層の均一性の点で好ましくない。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスバーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

【0018】これらの染料及び顔料は、感光層成分組成物の全固形分に対し0.01~30重量%、好ましくは0.1~10重量%、染料の場合、特に好ましくは0.5~10重量%、顔料の場合、特に好ましくは1.0~10重量%の割合で添加することができる。顔料又は染料の添加量が0.01重量%未満であると光熱変換効果が乏しくなり、また30重量%を越えるとアブレーションによる皮膜の破壊という問題が生じる。上記光熱変換剤の中でも、とくに好ましい染料は、水に溶ける染料もしくはアセトン、THF、メタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルエチルケトン、アセトニトリルなどの水に対する溶解性が高い溶媒に溶ける染料である。具体例としては、以下に示す染料を挙げることができるが、本発明に用いられる染料は、これらに限定されない。

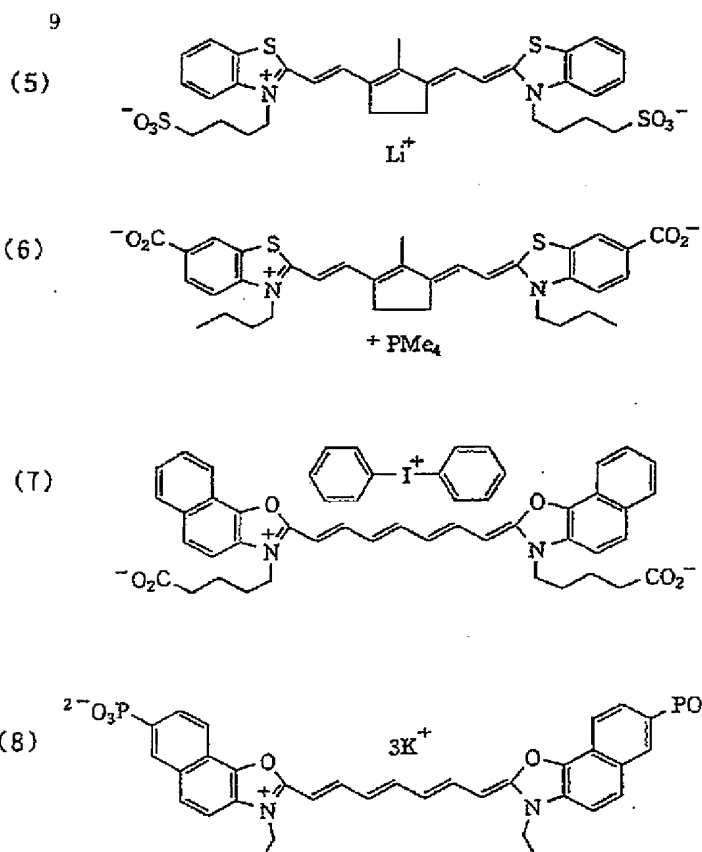
【0019】

【化1】



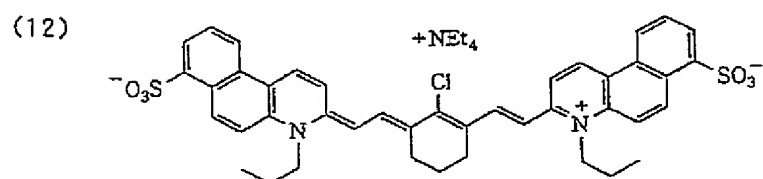
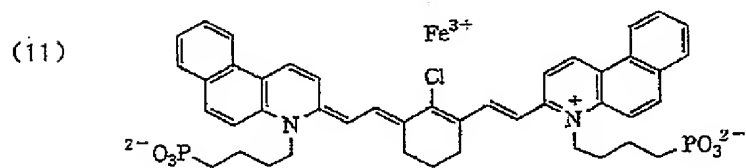
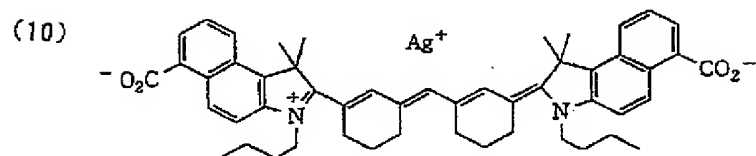
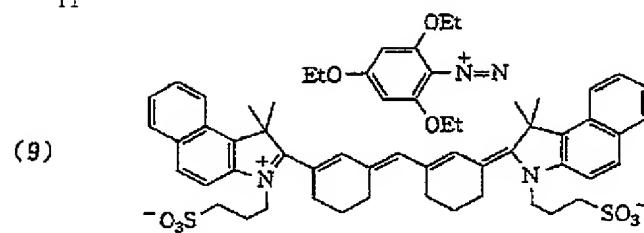
【0020】

【化2】



【0021】

【化3】



【0022】

【化4】

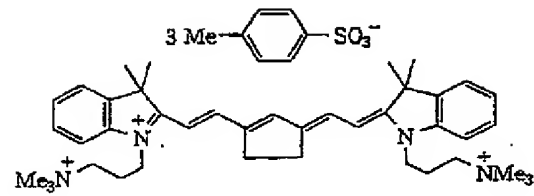
(8)

特開 2002-120467

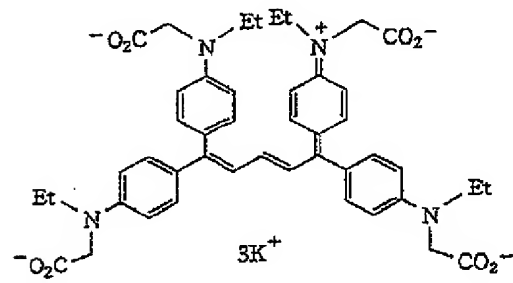
13

14

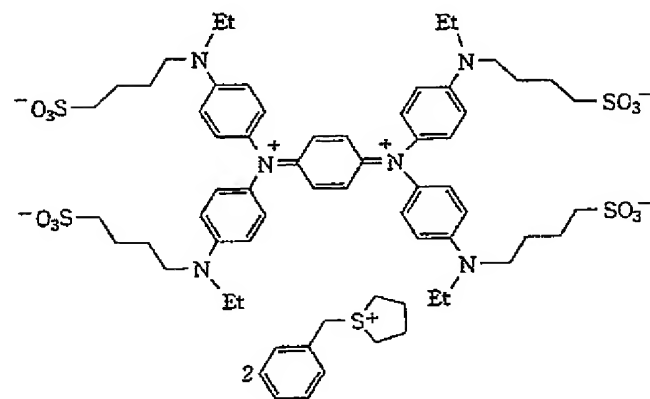
(13)



(14)



(15)



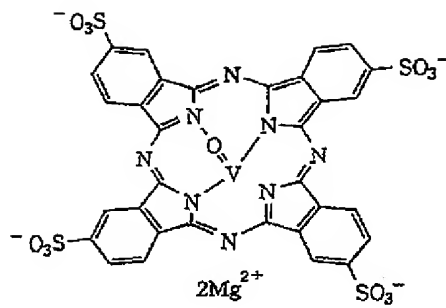
【0023】

30 【化5】

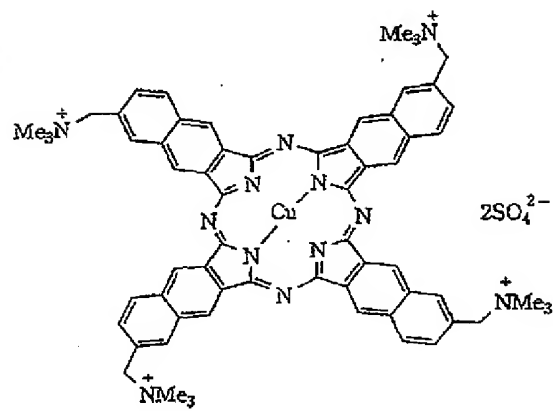
(9)

15

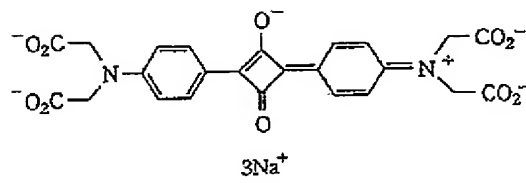
(16)



(17)

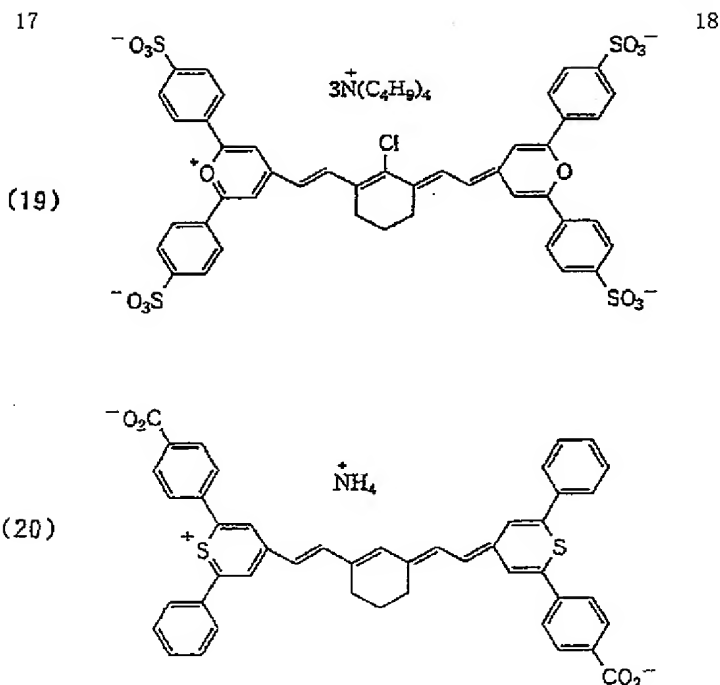


(18)



【0024】

30 【化6】



【0025】その他に使用できる光熱変換剤としては、金属及び金属酸化物粒子を用いることができる。金属及び金属酸化物粒子としては、Al、Si、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Os、Re、Au、Pt、In、Sn、Wの中から選択され、粒子化して発熱層樹脂に分散しうるものを用いることができる。とくに鉄、銀、白金、金、パラジウムの金属微粒子が好ましい。そのほか、TiO_x (x = 1.0 ~ 2.0)、SiO_x (x = 0.6 ~ 2.0)、AlO_x (x = 1.0 ~ 2.0)、銅、銀及び錫のアジド化合物などの金属アジド化合物も好ましい。これらの各金属酸化物、窒化物及び硫化物は、いずれも公知の製造方法によって得られる。また、チタンブラック、鉄黒、モリブデン赤、エメラルドグリーン、カドミウム赤、コバルト青、紺青、ウルトラマリンなどの名称で市販されているものも多い。上記の金属化合物及び金属のほか、カーボンブラック、黒鉛（グラファイト）、骨炭（ボーンブラック）などの非金属単体粒子や各種の有機、無機顔料も光熱変換性微粒子として用いることができる。

【0026】次に、本発明の平版印刷版用原版の感光層の画像部の疎水性を向上させるために含有させる、疎水性化前駆体について説明する。本発明の平版印刷版用原版における疎水性化前駆体としては、熱により極性が疎水性に変化する物質系を表面親水性にしたものを用いることができる。以下の（１）及び（２）項に、疎水性化前駆体の好ましい実施形態を示すが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

（１）芯部に疎水性物質を内包し、かつ表面親水性の表層部を有する複合構成の粒子分散物であって、光の照射と光熱変換による熱の作用によって粒子形状がこわれて内包されていた疎水性物質によって疎水性化が起こる前駆体。

（２）表面親水性の熱架橋性の粒子分散物であって、熱の作用で架橋反応が開始されることによって疎水性を発現する前駆体。以下にこれらについてさらに説明する。

【0027】（１）芯部に疎水性物質を内包し、表面親水性の表層部を有する複合構成の粒子分散物。

前者（１）の複合構成の粒子分散物の好ましい粒子の形態としては、①ヒートモードの画像露光がもたらす温度で軟化あるいは溶融する熱可塑性樹脂を内包し、表面に親水性ゾル粒子層を凝集付着させたいわゆるヘテロ凝集表面層の複合粒子（以後ヘテロ凝集表面層粒子とも呼ぶ）、②同じく表面にゾルゲル変換物質を処理してゾルゲル変換によって親水性ゲルの表層を形成させた表面ヘテロ相の複合粒子（以後表面ヘテロ相粒子とも呼ぶ）、③分散重合で得た熱可塑性重合体の疎水性微粒子を芯部としてその周囲に親水性ポリマーの重合層を形成させたコアシェル型の複合粒子（以後コアシェル型粒子とも呼ぶ）、④熱拡散性あるいは熱可塑性の疎水性有機化合物を親水性媒質中に乳化分散させた乳化粒子（以後疎水性有機物内包粒子とも呼ぶ）、及び⑤疎水性の芯物質を表面親水性の壁材料で保護したマイクロカプセル粒子（以後単にマイクロカプセル粒子とも呼ぶ）が挙げられる。

（以後単にマイクロカプセル粒子とも呼ぶ）が挙げられる。後者（２）の熱架橋の開始によって疎水性を発現する粒子分散物には、重合性モノマーと架橋性化合物と熱重合開始剤の混合分散物が挙げられる。

【0028】（ヘテロ凝集表面層粒子）前者（1）の①のヘテロ凝集表面層粒子は、モノマーを界面活性剤ミセルで保護して乳化分散して重合させて得た熱軟化性又は熱溶融性樹脂の乳化重合分散物粒子が内包されており、光照射と光熱変換作用による熱の効果で、樹脂粒子が軟化、溶融などを起こし、親水性の表面層を壊して粒子として存在していた近傍を疎水性化する。親水性の表面層は、シリカ微粒子、アルミナ微粒子のような親水性の極めて大きいゾル状の微粒子分散物を添加して樹脂の乳化重合分散物粒子の周囲に吸着させて形成した保護層である。ゾル状の微粒子分散物については、のちに親水性の感光層の媒質への添加成分として説明するゾル状微粒子と同じである。

【0029】（表面ヘテロ相粒子）前者（1）の②として挙げたヘテロ表面相粒子は、上記①と同じく熱軟化性又は熱溶融性樹脂の乳化重合分散物粒子をコア粒子として、その表面を親水性の画像記録層の媒質の項で述べるゾルゲル変換性物質で処理して粒子表面にゲル相を形成させた親水性表面の粒子である。

【0030】（コアシェル型粒子）上記③のコアシェル型の複合粒子は、熱の作用で軟化、あるいは融解する樹脂（以後、熱可塑性樹脂とも呼ぶ）の粒子分散物をそのモノマーの乳化重合によって調製し、これをコア粒子（シード）として、その分散液に親水性モノマーを添加して、コア粒子の表面に親水性モノマーを重合させて表面親水性層とするコアシェル型の異相構造粒子である。コア粒子を構成するモノマーは、次の④の項で述べる高分子化合物用のモノマー成分として示したA～Lの群の中で疎水性で熱可塑性樹脂用のものから選ばれる。同様に親水性のシェル相を形成するモノマーは、AからLの群の親水性モノマーから選択することができる。

【0031】（疎水性有機物内包粒子）上記④の疎水性有機物内包粒子は、内包される疎水性物質が乳化分散されて親水性表面をもつ粒子形態をとっている。ヒートモードの光照射による熱の作用によって乳化された粒子が粒子形状を維持できなくなり、媒質への浸出、拡散、溶解などによって前駆体の近傍を疎水性にする。疎水性の有機低分子化合物及び有機高分子化合物の中にこの目的に適合する化合物がある。

【0032】・有機低分子化合物

疎水性化前駆体が有機低分子化合物を内包する場合、好ましい有機低分子化合物は、常圧において融点が300℃以下、沸点が100℃以上の固体又は液体の有機化合物又は水に対する溶解度又は吸水率が100g当たり2g以下である有機高分子化合物であり、その両方を用いることも好ましい態様である。有機低分子化合物は、拡散浸透性が比較的高いので、熱によって移動性が与えられると、粒子が存在していた近傍に拡散して直接あるいは間接的に疎水性化する。また、常温で固体であり、熱によって融解して疎水性領域を形成する化合物も含まれ

る。移動性が大きすぎると疎水性領域が広がり過ぎ、また熱エネルギーの局部集中度が低下して疎水性化の効果が減少する。したがって、上記の沸点と融点の条件を満たす化合物が好ましい。ここで、低分子化合物と呼んでいるのは沸点又は融点を有する化合物という意味で用いており、そのような化合物を通常分子量は2000以下、多くは1000以下である。

【0033】また、上記の溶解度又は吸水率の条件は、有機高分子化合物が疎水性であることの指標として経験的に判った条件である。この条件であると、熱の作用によって粒子が存在していた近傍の有機高分子の状態の変化によって粒子近傍の疎水性化を発現させることができる。疎水性化の目的に適う好適な有機低分子化合物は、上記の化合物の移動性に関連する融点、沸点の観点とは別に、前駆体の近傍をそれ自体で十分に疎水性と成しうる必要性から、水への溶解性が極めて少ないか、有機性の程度が高い必要がある。その条件を具体化して示したのが、前記したように、有機低分子化合物が、①25℃における水100gへの溶解度が2g以下であるか、②有機概念図における有機性／無機性の比が0.7以上であるかの少なくともいずれかに相当する場合である。

【0034】有機概念図は、化合物の有機性及び無機性の程度を示すのに実際ので簡便な実用尺度であり、その詳細については、田中善生著「有機概念図」（三共出版社、1983年初版刊行）の1～31頁に詳記されている。有機概念図上の上記の範囲の有機化合物が疎水性化を促進する作用を持つ理由は不明であるが、この範囲の化合物は、有機性が比較的大きい化合物であり、複合粒子近傍を疎水性にする。有機概念図における有機性が100以上でその上限についての制約はとくにないが、通常100～1200、好ましくは100～800であり、その有機性／無機性の比が0.7～無限大（すなわち無機性が0）、好ましくは0.9～10の範囲に入る有機化合物である。

【0035】この温度範囲の沸点をもつ有機低分子化合物は、具体的には脂肪族及び芳香族炭化水素、脂肪族及び芳香族カルボン酸、脂肪族及び芳香族アルコール、脂肪族及び芳香族エステル、脂肪族及び芳香族エーテル、有機アミン類、有機珪素化合物、また、効果は大きくはないが印刷用インキに添加できることが知られている各種溶剤や可塑剤類の中に見られる。

【0036】好ましい脂肪族炭化水素は、炭素数8～30の、より好ましくは炭素数8～20の脂肪族炭化水素であり、好ましい芳香族炭化水素は、炭素数6～40の、より好ましくは炭素数6～20の芳香族炭化水素である。好ましい脂肪族アルコールは、炭素数2～30の、より好ましくは炭素数2～18の脂肪族アルコールであり、好ましい芳香族アルコールは、炭素数6～30の、より好ましくは炭素数6～18の芳香族アルコールである。好ましい脂肪族カルボン酸は、炭素数2～24

の脂肪族カルボン酸であり、より好ましくは炭素数 2～20 の脂肪族モノカルボン酸及び炭素数 4～12 の脂肪族ポリカルボン酸であり、また、好ましい芳香族カルボン酸は、炭素数 6～30 の、より好ましくは炭素数 6～18 の芳香族カルボン酸である。好ましい脂肪族エステルは、炭素数 2～30 の、より好ましくは炭素数 2～18 の脂肪酸エステルであり、好ましい芳香族エステルは、炭素数 8～30 の、より好ましくは炭素数 8～18 の芳香族カルボン酸エステルである。好ましい脂肪族エーテルは、炭素数 8～36 の、より好ましくは炭素数 8～18 の芳香族エーテルであり、好ましい芳香族エーテルは、炭素数 7～30 の、より好ましくは炭素数 7～18 の芳香族エーテルである。そのほか、炭素数 7～30 の、より好ましくは炭素数 7～18 の脂肪族あるいは芳香族アミドも用いることができる。

【0037】具体例としては、2, 2, 4-トリメチルペンタン（イソオクタン）、*n*-ノナン、*n*-デカン、*n*-ヘキサデカン、オクタデカン、エイコサン、メチルヘプタン、2, 2-ジメチルヘキサン、2-メチルオクタンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、ナフタレン、アントラセン、スチレンなどの芳香族炭化水素；ドデシルアルコール、オクチルアルコール、*n*-オクタデシルアルコール、2-オクタノール、ラウリルアルコールなどの 1 価アルコール；プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、グリセリン、ヘキシレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール；ベンジルアルコール、4-ヒドロキシトルエン、フェネチルアルコール、1-ナフトール、2-ナフトール、カテコール、フェノールなどの芳香族アルコール；酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、アクリル酸、クロトン酸、カプリン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪族 1 価カルボン酸；しゅう酸、琥珀酸、アジピン酸、マレイン酸、グルタル酸などの多価脂肪族カルボン酸；安息香酸、2-メチル安息香酸、4-メチル安息香酸などの芳香族カルボン酸；酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸-*n*-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、アクリル酸メチル、しゅう酸ジメチル、琥珀酸ジメチル、クロトン酸メチルなどの脂肪族エステル；安息香酸メチル、2-メチル安息香酸メチルなどの芳香族カルボン酸エステル；イミダゾール、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、ヘキサメチレントトラミン、トリエチレントトラミン、アニリン、オクチルアミン、アニリン、フェネチルアミンなどの有機アミン；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ベンゾフェノンなどのケトン類、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、メトキシトルエン、ラウリルメチルエーテル、ステアリルメチルエーテルなどのエーテル及びステアリルアミド、ベンゾイルアミド、アセトアミドなどのアミド類が

挙げられる。そのほか、沸点が前記の好ましい範囲にあるエチレングリコールモノエチルエーテル、シクロヘキサノン、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテートなどの有機溶剤も使用することができる。

【0038】また、印刷用インキの成分であるアミノ油、大豆油、けし油、サフラワー油などの油脂類、燐酸トリブチル、燐酸トリクレシル、フタル酸ジブチル、ラウリン酸ブチル、フタル酸ジオクチル、パラフィンワックスなどの可塑剤も挙げられる。

【0039】また、長鎖脂肪酸と長鎖一価アルコールのエステル、すなわちワックスも、疎水性で適当に低融点であって、光熱変換剤の近傍で光照射によって生じた熱によって融解してその領域を疎水性化する好ましい低分子有機化合物である。ワックスは、50～200℃で溶融するものが好ましく、その例としては、原料などによってカルナバワックス、カスターワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、セラックろう、バームろう、蜜ろう等と呼ばれているいずれをも用いることができる。ワックス類のほかに、低分子量ポリエチレン；オレイン酸、ステアリン酸、パルミチン酸などの固体酸；ベヘン酸銀、ステアリン酸カルシウム、パルミチン酸マグネシウムなどの長鎖脂肪酸の金属塩などの微粒子分散物も用いることができる。

【0040】・有機高分子化合物

上記した溶解度又は吸水性の条件を満たす好ましい有機高分子化合物は、共存する低分子有機化合物に溶解可能又はそれ自体が熱可塑性の疎水性高分子化合物であり、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアセテート、ポリビニルフェノール、ポリビニルハロゲン化フェノール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリイミド、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、フェノール、ボラック又はレゾールフェノール類とアルデヒド又はケトンとの縮合樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、アクリル系共重合樹脂などが挙げられる。

【0041】好ましい化合物の一つは、必ずしも熱可塑性ではないが、有機低分子化合物か、フェノールノボラック樹脂又はレゾール樹脂であり、フェノール、クレゾール（*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*m/p* 混合クレゾール）、フェノール/クレゾール（*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*m/p* 混合クレゾール）、フェノール変性キシレン、*tert*-ブチルフェノール、オクチルフェノール、レゾルシノール、ピロガロール、カテコール、クロロフェノール（*m*-Cl、*p*-Cl）、ブロモフェノール（*m*-Br、*p*-Br）、サリチル酸、フロログルシノールなどのホルムアルデヒドとの縮合のノボラック樹脂及びレゾール樹脂、さらに上記フェノール類化合物とアセトンとの縮合樹脂などが挙げられる。

【0042】その他の好適な高分子化合物として以下

(A)～(L)に示すモノマーをその構成単位とする通

常1万～20万の分子量を持つ共重合体を挙げることができる。

(A) 芳香族水酸基を有するアクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類およびヒドロキシスチレン類、例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドまたはN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-, m-およびp-ヒドロキシスチレン、o-, m-およびp-ヒドロキシフェニルアクリレートまたはメタクリレート、(B) 脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、(C) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸-4-ヒドロキシブチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレートなどの(置換)アクリル酸エステル、(D) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレートなどの(置換)メタクリル酸エステル、

【0043】(E) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミドおよびN-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなどのアクリルアミドもしくはメタクリルアミド、

【0044】(F) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、(G) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類、(H) スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレン類、(I)

メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトンなどのビニルケトン類、(J) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレンなどのオレフィン類、

【0045】(K) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど、(L) N-(o-アミノスルホンフェニル)アクリルアミド、N-(m-アミノスルホンフェニル)アクリルアミド、N-(p-アミノスルホンフェニル)アクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホン)ナフチル]アクリルアミド、N-(2-アミノスルホンエチル)アクリルアミドなどのアクリルアミド類、N-(o-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド、N-(m-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホン)ナフチル]メタクリルアミド、N-(2-アミノスルホンエチル)メタクリルアミドなどのメタクリルアミド類、また、o-アミノスルホンフェニルアクリレート、m-アミノスルホンフェニルアクリレート、p-アミノスルホンフェニルアクリレート、1-(3-アミノスルホンフェニルナフチル)アクリレートなどのアクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド、o-アミノスルホンフェニルメタクリレート、m-アミノスルホンフェニルメタクリレート、p-アミノスルホンフェニルメタクリレート、1-(3-アミノスルホンフェニルナフチル)メタクリレートなどのメタクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド。

【0046】これらの有機高分子化合物は、重量平均分子量が500～20000、数平均分子量が200～60000であることが好ましい。

【0047】疎水性化前駆体は、有機低分子化合物のみ、あるいは高分子有機化合物のみで構成されていてもよいが、有機低分子化合物と高分子有機化合物の両方を含んでいてもよく、さらに両者の親和性を高めるなどの目的の第3成分を含んでいてもよい。

【0048】疎水性化前駆体の表面を親水性にするには、金属微粒子について前記した表面親水化方法を用いることもできる。例えば、親水性でかつ疎水性化前駆体への吸着性を有する界面活性剤を添加して粒子表面を親水性基の界面吸着層を形成させて粒子分散させる方法、そのさい、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの保護コロイド性の親水性かつ表面吸着性の高分子皮膜を設ける方法、さらにそれに界面活性剤も介在させて粒子表面をより親水性且つ安定化させる分散方法、粒子の構成物質と反応する親水性基をもつ物質で表面処理したり、などの方法を用いることができる。疎水性化前駆体の表面親水性化に用いる界面活性剤も、光熱変換剤の表面親水性化に関して述べた界面活性

剤を使用することができる。

【0049】以上の①～④の各表面親水性の疎水性化前駆体中の疎水性の構成成分（芯物質）の合計量は、疎水性化前駆体の全量に対して、10～95重量%が適当であり、20～80重量%が好ましい。また、④において有機低分子化合物及び高分子有機化合物を共に使用する場合、その比率は任意である。一方、親水性表面層を形成する成分は、①～④の形態によって界面活性剤、保護コロイド、親水性重合樹脂、親水性ゾル、ゾルゲル変換成分などと異なるが、また感光層の媒質中にも分布している場合もあるが、疎水性前駆体の表面層を構成している量は、疎水性化前駆体の全量に対して、5～80重量%であり、10～50重量%であることが好ましい。また、分散物粒子のサイズは、①～④の形態によって最適サイズの範囲は異なるが、ほぼ体積平均で5 μ m以下、0.01 μ m以上が好ましく、更に好ましくは0.05～2 μ m、とくに好ましくは0.2～0.5 μ mの範囲に調整することが好ましい。

【0050】（マイクロカプセル粒子）次に、芯部に疎水性物質を内包し、かつ表面親水性の表層部を有する複合構成の粒子分散物の⑤項として上記したマイクロカプセルの構成材料でカプセルの熱破壊により近傍を疎水性化する疎水性化前駆体について述べる。本発明で用いるマイクロカプセルは各種公知の方法で作成することができ、その芯物質（カプセル内に内包する物質）は、上記した有機低分子化合物及び高分子有機化合物、さらにそれらを混和する有機溶剤類を用いることができる。すなわち芯物質を有機溶剤と混合してから又は直接に、水性媒体中に乳化分散し、油性液滴のまわりに高分子物質からなる壁膜を形成することにより調製することができる。マイクロカプセルの壁膜となる高分子物質の具体例としては、例えばポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アミノアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリレート共重合体樹脂、スチレン-メタクリレート共重合体樹脂、ゼラチン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。これらのうち特に好ましい壁膜としてはポリウレタン・ポリウレア樹脂からなる壁膜を有するマイクロカプセルである。

【0051】ポリウレタン・ポリウレア樹脂からなる壁膜を有するマイクロカプセルは、多価イソシアネート等の壁材をカプセル化するべき芯物質中に混合し、ポリビニルアルコール等の保護コロイド物質を溶解した水性媒体中に乳化分散し、液温を上昇させて油滴界面で高分子形成反応を起こすことによって製造される。

【0052】ここで多価イソシアネート化合物の具体例を以下に示すと、例えばm-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニ

ルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシレン-1,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、ブチレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート等のジイソシアネート類、4,4',4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、トルエン-2,4,6-トリイソシアネート等のトリイソシアネート類、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネート等のテトライソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネートとメチメチロールプロパンとの付加物、2,4-トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、キシレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールとの付加物等のイソシアネートプレポリマー等が挙げられるが、上記化合物に限定されるものではない。また、必要に応じ二種類以上の併用も可能である。これらのうち特に好ましいものは分子内にイソシアネート基を三個以上有するものである。

【0053】カプセルの壁材としては、前記したゼラチン、ポリウレア、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、メラミン等を用いることができるが熱応答性マイクロカプセルを得るにはポリウレア、ポリウレタン壁が好ましい。またカプセル壁に熱応答性を付与するには、カプセル壁としてガラス転移点が室温以上、200℃以下とすればよく、特に70℃～150℃の範囲が好ましい。カプセル壁のガラス転移温度を制御するには、カプセル壁のポリマー種を選ぶか、適当な可塑剤を添加することで可能である。このような助剤としては、フェノール化合物、アルコール化合物、アミド化合物、スルホンアミド化合物等があり、これらは、カプセルの芯物質中に含有させてもよいし、分散物としてマイクロカプセル外に添加してもよい。

【0054】マイクロカプセル化の一般的な手法、用いる素材などについては、米国特許第3726804号、同第3796696号に記載されており、本発明にも適用することができる。マイクロカプセルのサイズは、特に画像の解像度向上及び取り扱い性の点から体積平均で5 μ m以下、0.02 μ m以上が好ましく、更に好ましくは0.05～0.7 μ mの範囲に調整することが好ましい。

【0055】（2）重合性モノマー／架橋性化合物を含み、熱破壊に伴って粒子の近傍に疎水性のポリマー／架橋構造を形成する疎水性化前駆体。

前記の（2）項として記したこの疎水性化前駆体は、常温では反応せず、熱の作用で重合反応が始まり、前駆体

10

20

30

40

50

粒子近傍を疎水性化する重合性モノマー／架橋性化合物系を含んだ分散物である。この例としては、高温で重合反応とくに架橋反応が進行する重合性モノマー、架橋基を持つ熱架橋性ポリマーやオリゴマー及び熱重合開始剤を含む系が挙げられる。この分散物の表面親水性化には、上記①～⑤の疎水性化前駆体の項で前記した表面親水性化手段を用いて分散させることができる。

【0056】本発明の疎水性化前駆体に内包させる重合性モノマー及び架橋性の化合物としては、例えばフェニルイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ビスクロヘプタントリイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ポリメリック ポリイソシアネート等のイソシアネート；トリメチロールプロパンと1, 6-ヘキサジイソシアネートあるいは2, 4-トリレンジイソシアネートといった上記ジイソシアネートとの1対3モル付加体等のポリイソシアネート、

【0057】2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートオリゴマーまたはポリマーなどのイソシアネート化合物；N, N'-メチレンビスアクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン、ビニルピリジン、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N, N'-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N, N'-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N'-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N'-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N'-ジメチルアミノネオペンチル（メタ）アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、ダイアセトンアクリルアミド、N-メチロール（メタ）アミルアミド、パラスチレンスルホン酸もしくはその塩、

【0058】メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量400）、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量1000）、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコール（メタ）

アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、

【0059】ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量400）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量600）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量1000）、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（PPGの数平均分子量400）、2, 2-ビス[4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-（メタクリロキシ・ジエトキシ）フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-（メタクリロキシ・ポリエトキシ）フェニル]プロパンまたはそのアクリレート体、β-（メタ）アクリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、β-（メタ）アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、ポリエチレンまたはポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、

【0060】1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラフルフリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、モノ（2-アクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェートまたはそのメタクリル体、グリセリンモノまたはジ（メタ）アクリレート、トリス（2-アクリロキシエチル）イソシアヌレートまたはそのメタクリル体、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリルモノマー類あるいはこれらと単官能（メタ）アクリレートとの組合せなどが挙げられる。

【0061】これらの重合性又は架橋性化合物を用いる場合には、熱重合開始剤を添加して熱による効果を促進することが好ましい。熱重合開始剤としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、n-ブチル4, 4-ビス（t-ブチルパーオキシ）バレレート、1, 1-ビス（t-ブチルパーオキシ）シクロデカン、2, 2-ビス（t-ブチルパーオキシ）ブタン、クメンハイドロパーオキサイド、p-メンタンハイドロパーオキサイド、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシアセテートなどの過酸化物が挙げられる。これらの重合性及び架橋性有機化合物の添加量は、疎水性前駆体の全量に対して、5～95重量%

が適当であり、20～90重量%が好ましく、実質的に300～80重量%が最も好ましい。また、熱重合触媒の添加量は、重合性及び架橋性有機化合物の添加量の50%以下、好ましくは30%以下、より好ましくは1～10%である。

【0062】本発明の平版印刷版用原版の感光層は、前記金属微粒子と光熱変換剤と疎水性化前駆体のみからなるものであってもよいが、好ましくは該金属微粒子、光熱変換剤、疎水性化前駆体が親水性の結着樹脂に分散した層構成である。とくに親水性の結着樹脂が、親水性高分子結着樹脂又は親水性のゾルゲル変換系結着樹脂であることが好ましく、そのなかでも高い親水性及び熱反応による感光層の破壊に耐えうる結着樹脂としてポリシロキサン系のゲル組織を形成する性質を有するゾルゲル変換系結着樹脂が好ましい。

【0063】以下に感光層の親水性結着樹脂について説明する。本発明の平版印刷版用原版の感光層（画像記録層ともいう）のとくに好ましい結着剤は、以下に述べるゾルゲル変換系結着樹脂である。本発明に好ましく適用できるゾルゲル変換が可能な系は、多価元素から出ている結合基が酸素原子を介して網目状構造を形成し、同時に多価金属は未結合の水酸基やアルコキシ基も有してこれらが混在した樹脂状構造となっている高分子体であり、脱水縮合が進行するに伴って網目状の樹脂構造が強固となる。

【0064】ゾルゲル変換を行う水酸基やアルコキシ基を有する化合物の多価結合元素は、アルミニウム、珪素、チタン及びジルコニウムなどであり、これらはいずれも本発明に用いることができるが、以下はもっとも好ましく用いることのできるシロキサン結合によるゾルゲル変換系について説明する。アルミニウム、チタン及びジルコニウムを用いるゾルゲル変換は、下記の説明の珪素をそれぞれの元素に置き換えて実施することができる。すなわち、とくに好ましく用いられるのはゾルゲル変換が可能な、少なくとも1個のシラノール基を有するシラン化合物を含んだ系である。

【0065】以下に、ゾルゲル変換を利用する系についてさらに説明する。ゾルゲル変換によって形成される無機親水性結着樹脂は、好ましくはシロキサン結合およびシラノール基を有する樹脂であり、本発明の平版印刷版用原版の画像記録層は、少なくとも1個のシラノール基を有するシラン化合物を含んだゾルの系である塗布液を、塗布後の経時の間に、シラノール基の加水分解縮合が進んでシロキサン骨格の構造が形成され、ゲル化が進行することによって形成される。

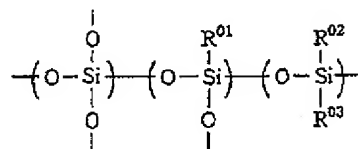
【0066】ゲル構造を形成するシロキサン樹脂は、下記一般式（I）で、また少なくとも1個のシラノール基を有するシラン化合物は、下記一般式（II）で示される。また、画像記録層に含まれる物質系は、必ずしも一

般式（II）のシラン化合物単独である必要はなく、一般には、シラン化合物が部分加水重合したオリゴマーからなっているとしてもよく、あるいは、シラン化合物とそのオリゴマーの混合組成であってもよい。

【0067】

【化7】

一般式（I）



【0068】上記一般式（I）のシロキサン系樹脂は、下記一般式（II）で示されるシラン化合物の少なくとも1種を含有する分散液からゾルゲル変換によって形成され、一般式（I）中の $\text{R}^{\text{O}1} \sim \text{R}^{\text{O}3}$ の少なくとも一つは水酸基を表し、他は下記一般式（II）中の記号の R° 及び Y から選ばれる有機残基を表わす。

【0069】一般式（II）

$(\text{R}^{\circ})_n \cdot \text{Si}(\text{Y})_{4-n}$

【0070】一般式（II）中、 R° は水酸基、炭化水素基又はヘテロ環基を表わす。 Y は水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{OR}^{\circ}$ 、 $-\text{OCOR}^{\circ}$ 、又は、 $-\text{N}(\text{R}^{\circ})$ （ R° ）を表す（ R° 、 R° は、各々炭化水素基を表し、 R° 、 R° は同じでも異なってもよく、水素原子又は炭化水素基を表す）。 n は0、1、2又は3を表わす。

【0071】一般式（II）中の R° の炭化水素基又はヘテロ環基とは、例えば炭素数1～12の置換されてもよい直鎖状もしくは分岐状のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等；これらの基に置換される基としては、ハロゲン原子（塩素原子、フッ素原子、臭素原子）、ヒドロキシ基、チオール基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、エポキシ基、 $-\text{OR}^{\circ}$ 基（ R° は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、プロベニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、2-ヒドロキシエチル基、3-クロロプロピル基、2-シアノエチル基、N、N-ジメチルアミノエチル基、2-プロモエチル基、2-（2-メトキシエチル）オキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、3-カルボキシプロピル基、ベンジル基等を示す）、

【0072】 $-\text{OCOR}^{\circ}$ 基（ R° は、前記 R° と同一の内容を表わす）、 $-\text{COOR}^{\circ}$ 基、 $-\text{COR}^{\circ}$ 基、 $-\text{N}(\text{R}^{\circ})$ （ R° ）（ R° は、水素原子又は前記 R° と同一の内容を表わし、各々同じでも異なってもよい）、 $-\text{NHCONHR}^{\circ}$ 基、 $-\text{NHCOOR}^{\circ}$ 基、 $-\text{Si}(\text{R}^{\circ})_3$ 基、 $-\text{CONHR}^{\circ}$ 基、 $-\text{NHCOR}^{\circ}$ 基等が挙げられる。これらの置換基はアルキル基中に複

10

20

30

40

50

数置換されてもよい)、炭素数2~12の置換されてもよい直鎖状又は分岐状のアルケニル基(例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基等、これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられる)、炭素数7~14の置換されてもよいアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基等;これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)、

【0073】炭素数5~10の置換されてもよい脂環式基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基、ノルボニル基、アダマンチル基等、これらの基に置換される基としては、前記アルキル基の置換基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)、炭素数6~12の置換されてもよいアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基で、置換基としては前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又、複数置換されてもよい)、又は、窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含有する縮環してもよいヘテロ環基(例えば該ヘテロ環としては、ピラン環、フラン環、チオフェン環、モルホリン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、ビリジン環、ピペリジン環、ピロリドン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、テトラヒドロフラン環等で、置換基を含有してもよい。置換基としては、前記アルキル基中の置換基と同一の内容のものが

【0074】一般式(II)中のYの $-OR^3$ 基、 $-OCOR^4$ 基又は $-N(R^5)(R^6)$ 基の置換基としては、例えば以下の置換基を表わす。 $-OR^3$ 基において、 R^3 は炭素数1~10の置換されてもよい脂肪族基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、ペンチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘプテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシエチル基、2-(メトキシエチルオキシ)エチル基、2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル基、2-メトキシプロピル基、2-シアノエチル基、3-メチルオキサプロピル基、2-クロロエチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロオクチル基、クロロシクロヘキシル基、メトキシシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、ジメトキシベンジル基、メチルベンジル基、プロモベンジル基等が挙げられる)を表わす。

【0075】 $-OCOR^4$ 基において、 R^4 は、 R^3 と同一の内容の脂肪族基又は炭素数6~12の置換されても

よい芳香族基(芳香族基としては、前記R中のアリール基で例示したと同様のものが挙げられる)を表わす。又 $-N(R^5)(R^6)$ 基において、 R^5 、 R^6 は、互いに同じでも異なってもよく、各々、水素原子又は炭素数1~10の置換されてもよい脂肪族基(例えば、前記の $-OR^3$ 基の R^3 と同様の内容のものが挙げられる)を表わす。より好ましくは、 R^5 と R^6 の炭素数の総和が16個以内である。一般式(II)で示されるシラン化合物の具体例としては、以下のものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0076】テトラクロロシラン、テトラブロムシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-プロピルシラン、テトラ-t-ブトキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリブロムシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリ-t-ブトキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリ-t-ブトキシシラン、n-プロピルトリクロロシラン、n-プロピルトリブロムシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリ-t-ブトキシシラン、n-ヘキシルトリクロロシラン、n-ヘキシルトリブロムシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリ-t-ブトキシシラン、n-デシルトリクロロシラン、n-デシルトリブロムシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリ-t-ブトキシシラン、n-オクタデシルトリクロロシラン、n-オクタデシルトリブロムシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリ-t-ブトキシシラン、

【0077】フェニルトリクロロシラン、フェニルトリブロムシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリ-t-ブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルジブロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジクロロシラン、フェニルメチルジブロムシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリブロムヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、イソプロポキシヒドロシラ

ン、トリ α -ブトキシヒドロシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリ α -ブトキシシラン、トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリブロムシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、

【0078】トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリ α -ブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリ α -ブトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリ α -ブトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルトリ α -ブトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリ α -ブトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0079】本発明の平版印刷版用原版の親水性の画像記録層の無機親水性結着樹脂形成に用いる一般式(II)で示されるシラン化合物とともに、Ti、Zn、Sn、Zr、Al等のゾルーゲル変換の際に樹脂に結合して成膜可能な金属化合物を併用することができる。用いられる金属化合物として、例えば、Ti(OR')、(R')はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等)、TiCl₄、Zn(OR')₂、Zn(CH₃COCHCOCH₃)₂、Sn(OR')₄、Sn(CH₃COCHCOCH₃)₄、Sn(OCO R')₄、SnCl₄、Zr(OR')₄、Zr(CH₃COCHCOCH₃)₄、Al(OR')₃、Al(CH₃COCHCOCH₃)₃等が挙げられる。

【0080】更に、一般式(II)で示されるシラン化合物、更には併用する前記の金属化合物の加水分解及び重

縮合反応を促進するために、酸性触媒又は塩基性触媒を併用することが好ましい。触媒は、酸あるいは塩基性化合物をそのままか、あるいは水またはアルコールなどの溶媒に溶解させた状態のもの(以下、それぞれ酸性触媒、塩基性触媒という)を用いる。そのときの濃度については特に限定しないが、濃度が濃い場合は加水分解、重縮合速度が速くなる傾向がある。但し、濃度の濃い塩基性触媒を用いると、ゾル溶液中で沈殿物が生成する場合があるため、塩基性触媒の濃度は1N(水溶液での濃度換算)以下が望ましい。

【0081】酸性触媒あるいは塩基性触媒の種類は特に限定されないが、濃度の濃い触媒を用いる必要がある場合には、焼結後に触媒結晶粒中にほとんど残留しないような元素から構成される触媒がよい。具体的には、酸性触媒としては、塩酸などのハロゲン化水素、硝酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、過酸化水素、炭酸燐酸や酢酸などのカルボン酸、そのRCOOHで表される構造式のRを他元素または置換基によって置換した置換カルボン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸など、塩基性触媒としては、アンモニア水などのアンモニア性塩基、エチルアミンやアニリンなどのアミン類などが挙げられる。以上述べたように、ゾルーゲル法によって作成される画像記録層は、本発明の平版印刷版用原版に特に好ましい。上記のゾルーゲル法のさらに詳細は、作花済夫「ゾルーゲル法の科学」(株)アグネ承風社(刊)(1988年)、平島碩「最新ゾルーゲル法による機能性薄膜作成技術」総合技術センター(刊)(1992年)等の成書等に詳細に記述されている。

【0082】また、本発明の平版印刷版用原版の画像記録層に含有される結着樹脂として、上記のゾルーゲル変換系結着樹脂のほかに、画像記録層としての適度な強度と表面の親水性を付与する水酸基を有する有機高分子化合物を用いることができる。具体的には、ポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシ変性PVA等の変性PVA、澱粉およびその誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースのようなセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アルギン酸及びそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリ(エチレンオキサイド)、水溶性ウレタン樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート系ポリマー、N-ビニルカルボン酸アミドポリマー等の水溶性樹脂が挙げられる。

【0083】又、上記水酸基を有する有機高分子化合物を架橋し、硬化させる耐水化剤としては、グリオキザール、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂などのアルデヒド類、N-メチロール尿素やN-メチロールメラミン、メチロール化ポリアミド樹脂な

10

20

30

40

50

どのメチロール化合物、ジビニルスルホンやビス（ β -ヒドロキシエチルスルホン酸）などの活性ビニル化合物、エピクロロヒドリンやポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアミド・ポリアミン・エピクロロヒドリン付加物、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂などのエポキシ化合物、モノクロル酢酸エステルやチオグリコール酸エステルなどのエステル化合物、ポリアクリル酸やメチルビニルエーテル／マレイン酸共重合体などのポリカルボン酸類、ほう酸、チタニルスルフェート、Cu、Al、Sn、V、Cr 塩などの無機系架橋剤、変成ポリアミドポリイミド樹脂などが挙げられる。そのほか、塩化アンモニウム、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などの架橋触媒を併用できる。

【0084】本発明において、上記水酸基を有する有機高分子化合物中でも、好ましくはゼラチンを主として使用される。ゼラチンは誘導タンパク質の一種であるが、いずれのコラーゲンから製造されたゼラチンでも、特に限定されることなく使用することができる。好ましくは、淡色、透明、無味、無臭の外観を示すものがよい。更には、写真乳剤用ゼラチンが、水溶液とした場合の粘度、ゲルのゼリー強度等の物性が一定の範囲内にあることからより好ましい。

【0085】また、ゼラチンを結着樹脂として用いた画像記録層は、ゼラチン硬化性化合物を併用し、該層を硬化して、耐水性良好なものとするのが好ましい。ゼラチン硬化性化合物としては、従来、公知の化合物を用いることができる。例えば、T.H. James 「The theory of the Photographic Process」第2章 セクションIII, Macmillan Publishing Co. Inc. (1977年刊)、リサーチ・ディスクロージャー誌 No. 17643, P26 (1970年12月発行) 等に記載されている。

【0086】好ましくは、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジポアルデヒドのジアルデヒド類、ジケトン類（例えば、2, 3-ブタンジオン、2, 5-ヘキサジオン、3-ヘキセン-2, 5-ジオン、1, 2-シクロペンタンジオン等）、電子吸引基を隣接結合した二重結合を2個以上有する活性オレフィン化合物等が挙げられる。

【0087】ゼラチン硬化性化合物は、ゼラチン100重量部に対して、0.5~20重量部が好ましい。より好ましくは、0.8~10重量部である。この範囲において、得られた画像記録層は、膜強度が保持され、耐水性を示すと同時に、画像の記録層の親水性を阻害しない。

【0088】さらに、前記画像記録層中には、上記した金属微粒子、光熱変換剤、疎水性化前駆体、親水性結着樹脂のほかに、親水性の程度の制御、記録層の物理的強度の向上、層を構成する組成物相互の分散性の向上、塗布性の向上、印刷適性の向上、製版作業性の便宜上など

の種々の目的の化合物を添加することができる。これらの添加物には、例として以下のものが挙げられる。

【0089】＜無機粒子＞本発明の平版印刷版用原版の画像記録層は、前記光熱変換剤、親水性制御や皮膜性強化用の有機高分子化合物、親水性向上と皮膜性向上用の水酸基を有する有機高分子化合物の他に、無機粒子をさらに含有してもよい。無機粒子としては、特に限定されないが、好ましくはシリカ、アルミナ、酸化チタン、水酸化チタン、水酸化鉄、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムであり、これらは光熱変換性ではなくても親水性を助長したり、ゾルゲル膜の強化などに用いることができる。好ましくは、親水性のゾル状粒子であり、例えばシリカゾル、アルミナゾル、酸化チタンゾル、アルギン酸カルシウムゾルまたはこれらの混合物である。より好ましくは、シリカゾル、アルミナゾル、アルギン酸カルシウムゾル又はこれらの混合物である。

【0090】シリカゾルは、表面に多くの水酸基を持ち、内部はシロキサン結合（ $-Si-O-Si-$ ）を構成している。粒子径1~100nmのシリカ超微粒子が、水もしくは、極性溶媒中に分散したものであり、コロイダルシリカとも称されているものである。具体的には、加賀美敏郎、林瑛監修「高純度シリカの応用技術」第3巻、(株)シーエムシー（1991年）に記載されている。又アルミナゾルは、5~200nmのコロイドの大きさをもつアルミナ水和物（ペーマイト系）で、水中の陰イオン（例えば、フッ素イオン、塩素イオン等のハロゲン原子イオン、酢酸イオン等のカルボン酸アニオン等）を安定剤として分散されたものである。上記親水性ゾル状粒子は、平均粒径が10~50nmのものが好ましいが、より好ましい平均粒径は10~40nmのものである。これら親水性ゾル状粒子は、いずれも、市販品として容易に入手できる。

【0091】親水性ゾル状粒子（単にシリカ粒子ということもある）の粒径が上記範囲内にあると、結着樹脂内で、前記金属微粒子、光熱変換剤、疎水性化前駆体とともに安定に分散して、画像記録層の膜強度を十分に保持し、しかもレーザー光等により露光して製版し、印刷版として印刷すると、非画像部への印刷インクの付着汚れを生じない極めて親水性に優れたものになるという効果を発現する。また、本発明に使用する上記金属微粒子、光熱変換剤、疎水性化前駆体と併用してもよいシリカ粒子の存在割合は100/0~10/90の重量比（金属微粒子/シリカ粒子）であり、好ましくは100/0~20/80の重量比である。また、金属微粒子、光熱変換剤、疎水性化前駆体及び親水性ゾル状粒子を画像記録層に添加する場合、その合計の添加量は、画像記録層の固形物成分の2~95重量%であり、好ましくは5~85重量%である。

【0092】＜有機高分子化合物＞上記した目的のため

に、とくに親水性の調節や画像記録層の強度、該記録層中の他の成分の相互溶解性の改善などのために、画像記録層中に有機高分子化合物を添加することができる。添加する有機高分子化合物としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアセテート、ポリビニルフェノール、ポリビニルハロゲン化フェノール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリイミド、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、フェノールノボラック又はレゾールフェノール類とアルデヒド又はケトンとの縮合樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、シリコーン樹脂などが挙げられる。

【0093】本発明の画像記録層に用いられる有機高分子化合物は、水性エマルジョンから構成されたものが好ましく用いられる。水性エマルジョンとは、微小なポリマー粒子と、必要に応じて該粒子を分散安定化する保護剤とからなる粒子を水中に分散させた疎水性ポリマー懸濁水溶液のことである。本発明に用いられる水性エマルジョンの具体例としては、ビニル系ポリマーラテックス（ポリアクリレート系、酢酸ビニル系、エチレン酢酸ビニル系など）、共役ジエン系ポリマーラテックス（メタクリル酸メチルブタジエン系、スチレンブタジエン系、アクリロニトリルブタジエン系、クロロプレン系など）およびポリウレタン樹脂などが挙げられる。有機高分子化合物を画像記録層に添加する場合、その添加量は具体的には、画像記録層の固形物に対して1～20重量%が適当であり、2～10重量%が好ましい。

【0094】＜染料及び顔料＞本発明の画像記録層には更に、着色して版種を判別するための染料や顔料を添加することができる。この染料は光熱変換剤として機能してもよい。好ましい染料の例としては、ローダミン6G塩化物、ローダミンB塩化物、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーンシュウ酸塩、オキサジン4パークロレート、キニザリン、2-(α -ナフチル)-5-フェニルオキサゾール、クマリン-4が挙げられる。他の染料として具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上、オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、メチレンブルー（CI52015）、パテントピュアブルー（住友三國化学社製）、ブリリアントブルー、メチルグリーン、エリスリシンB、ベーシックフクシン、m-クレゾールパープル、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミナフトキノ、シアノー-p-ジエチルアミノフェニルアセトアニリドなどに代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサンテン

系、イミナフトキノ系、アゾメチン系またはアントラキノ系の染料あるいは特開昭62-293247号公報に記載されている染料を挙げることができる。上記色素は、画像記録層中に添加される場合は画像記録層全固形分に対し、通常約0.02～10重量%、より好ましくは約0.1～5重量%含有される。

【0095】＜界面活性剤＞本発明の平版印刷版用原版の感光層中には、印刷条件に対する安定性を広げるため、公知のノニオン系及びアニオン系界面活性剤のほか、特開平2-195356号公報に記載されているようなカチオン界面活性剤、含フッ素界面活性剤、及び特開昭59-121044号及び特開平4-13149号公報に記載されている両性界面活性剤を添加することができる。ノニオン系界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。アニオン系界面活性剤の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル硫酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物などが挙げられる。

【0096】両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型（例えば、商品名アモーゲンK、第一工業（株）製）等が挙げられる。カチオン活性剤の具体例としては、ラウリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。上記界面活性剤の感光層全固形物中に占める割合は、0.05～15重量%が好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

【0097】画像記録層には、場合によりさらに、上記の界面活性剤の添加量の範囲内でフッ素系の界面活性剤を用いることもできる。具体的にはパーフルオロアルキル基を有する界面活性剤が好ましく、カルボン酸、スルホン酸、硫酸エステル及びリン酸エステルのいずれかを有するアニオン型の界面活性剤、又は、脂肪族アミン、第4級アンモニウム塩のようなカチオン型の界面活性剤、又はベタイン型の両性界面活性剤、又は、ポリオキシ化合物の脂肪族エステル、ポリアルキレンオキシド縮合型、ポリエチレンイミン縮合型のようなノニオン型界面活性剤などが挙げられる。

【0098】〔塗布〕上記した各構成成分から選択された成分を混合し、調整された塗布液を、後述の支持体等の上に、従来公知の塗布方法のいずれかを用いて、塗布

・乾燥し、成膜する。塗布する方法としては、公知の種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。本発明の平版印刷版用原版の感光層中には、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば、前述した各種界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、感光層全固形物分に対し、0.01～1重量%であり、更に好ましくは0.05～0.5重量%である。

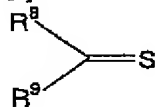
【0099】塗布、乾燥後に得られる感光層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的な平版印刷版用原版についていえば、 $0.1 \sim 30 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.3 \sim 10 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。また、上記塗布工程で画像記録層が形成された平版印刷版用原版の画像記録層を、カルボキシル基、水酸基、硫酸基、スルホン酸基、スルフィン基、リン酸基、硝酸基、ハライド基等の親水性基と下記の各一般式の R' の説明に示すハロゲン化銀へ吸着する金属吸着基とを合わせ持つ有機硫黄化合物で処理すると、この硫黄化合物が画像記録層に含有されている金属微粒子に吸着されて画像記録層の親水性が向上する。像様光の照射領域の金属微粒子は、熱融着層を形成するので有機硫黄化合物の効果は失われ、有機硫黄化合物による処理を行わなかったときと同様に疎水性である。その結果、非照射領域の親水性と照射領域の疎水性の差がより大きくなり識別性が一層高くなる。好ましい硫黄化合物は、次の一般式（A）～一般式（D）で示される。

【0100】

RSM 一般式（A）
RSR 一般式（B）
RSSR 一般式（C）

【0101】

【化8】



一般式（D）

【0102】上記一般式（A）、一般式（B）及び一般式（C）において、Mは、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基を表し、Rは X_n 、 R' を示す。ここにXは、OH、 CO_2M 、 NH_2 、 SO_3M 、 SO_4M 、 SO_2M 及びアミノ基から選択される水溶性基であり、Mは前記と同義である。nは、1～4の整数である。 R' はXで表される水溶性基で置換された、炭素数が1～12、好ましくは1～8の、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルアミノ基及びヘテロ環基を表す。

10

【0103】 R' がヘテロ環基の場合、好ましいヘテロ環基は、イミダゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、ピラゾール基、イソチアゾール基、インダゾール基、トリアゾール基、テトラゾール基、チアジアゾール基、イミダゾリン基、オキサゾリン基、チアゾリン基、ピラゾリン基、イソチアゾリン基、インダゾリン基、チアゾリジン基などのアゾール基、ピラジリル基、ピペラジリル基、ピペリジリル基、ピリダジン基、ピロロ基、ピリジリル基、モルホリノ基、チアジノ基などを挙げることができる。また、 R' 基は、 R' 基を置換基として有してもよく、 R' 基は R' 基と同義である。また、2つの R' 基が結合して環を形成してもよい。同一分子内に複数の R' 基や R' 基が含まれる場合、 R' 基同士、 R' 基同士あるいは R' 基と R' 基とは、同じでも異なってもよい。上記一般式（B）及び（C）における同一分子内の2つのRは、上記のRの定義に従うかぎり、互いに同じであっても異なってもよい。

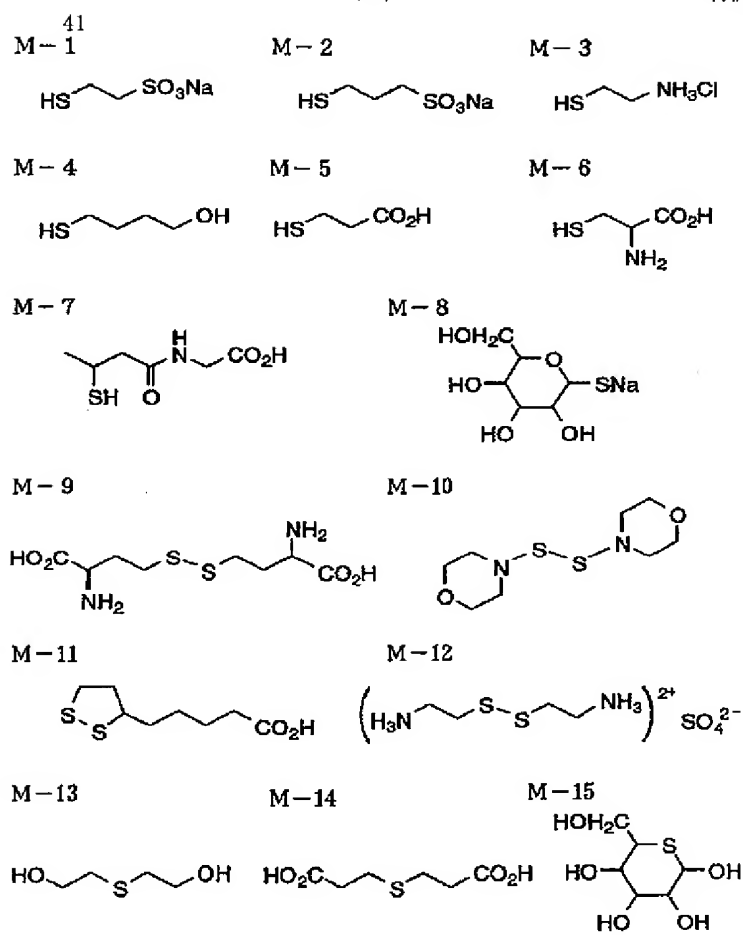
20

【0104】一般式（D）において、 R^a および R^b 基は、チオカルボニル基と結合しており、それぞれRと同義である。また、各一般式において、分子中に2個以上のR基、 R^a 基および R^b 基を有する場合、それらは同じでも異なってもよい。以下に上記一般式（A）～（D）の化合物の具体例を示す。

30

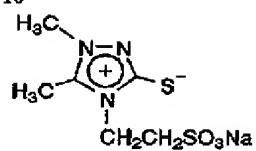
【0105】

【化9】

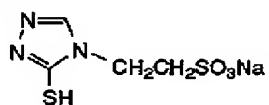


【0106】

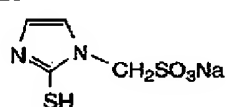
【化10】

43
M-16

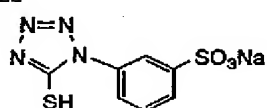
M-18



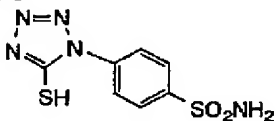
M-20



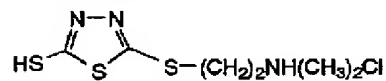
M-22



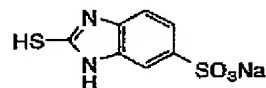
M-24



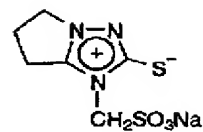
M-26



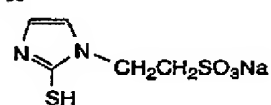
M-28



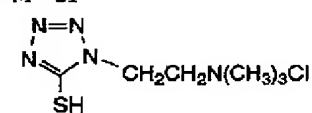
M-17



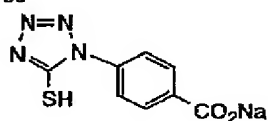
M-19



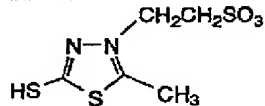
M-21



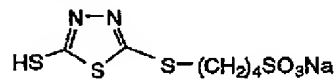
M-23



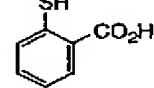
M-25



M-27

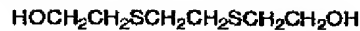


M-29

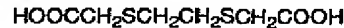


【0107】

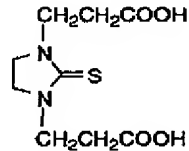
【化11】

45
M-30

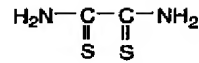
M-31



M-32



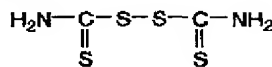
M-33



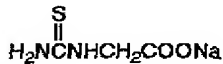
M-34



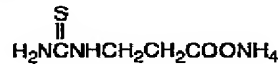
M-35



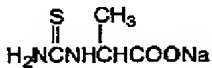
M-36



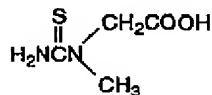
M-37



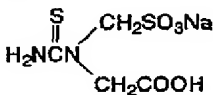
M-38



M-39



M-40



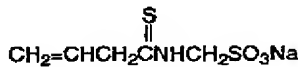
M-41



M-42



M-43



【0108】上記有機硫黄化合物による処理は、該有機硫黄化合物を含む溶液に平版印刷版用原版を浸漬して行われる。有機硫黄化合物を含む溶液の有機硫黄化合物の濃度は、その化合物の溶解度以下の任意の濃度を選ぶことができるが、通常 $10^{-5} \sim 10^1 \text{ mol/l}$ ／リットル、好ましくは $10^{-4} \sim 10^0 \text{ mol/l}$ ／リットル、より好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ mol/l}$ ／リットルの水溶液を用いて3.0秒～10分程度、好ましくは30秒から3分程度の浸漬処理を行う。その際、温度は室温でよいが、温水としてもよく、また溶液に適当な攪拌を加えることが好ましい。また有機硫黄化合物の溶液の溶媒には通常水が用いられるが、メタノール、エタノール、アセトンなど水と混和性の有機溶剤が混合された水性溶媒でもよい。有機硫黄化合物による親水化処理は、前述の浸漬方法による以外にも、印刷版用原版を作製する際に、塗布液へ該化合物を添加して用いることもできる。上記有機硫黄化合物の添加量は、画像記録層全固形分に対して、0.1～10重量%、より好ましくは、1～5重量%含有される。

【0109】次に、本発明の平版印刷版用原版が発熱層を有する場合について説明する。前記光熱変換剤は、本発明の平版印刷版用原版の画像記録層に含有させることに加え、さらに該画像記録層と隣接する下層を発熱層として、この発熱層に含有させることが、発熱効率の向上や断熱効果等の点で好ましい。親水性画像記録層の下に設けられる該発熱層は、熱伝導率が低く支持体への熱拡散を抑制する有機性または無機性の樹脂、および、発熱源となる光熱変換剤からなる。有機あるいは無機高分子化合物からなる樹脂は、親水性あるいは疎水性のものから広く選択することができる。

【0110】例えば疎水性を有する樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ニトロセルロース、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリスチレン、塩化ビニル樹脂-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-樹脂ビニル-マレイン酸共

重合体、塩化ビニル-アクリレート共重合体、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体などがあげられる。前記疎水性を有する樹脂は、水性エマルジョンから構成されたものも用いることができる。水性エマルジョンとは、微小なポリマー粒子と、必要に応じて該粒子を分散安定化する保護剤とからなる粒子を水中に分散させた疎水性ポリマー懸濁水溶液のことである。

【0111】本発明に用いられる水性エマルジョンの具体例としては、ビニル系ポリマーラテックス（ポリアクリレート系、酢酸ビニル系、エチレン-酢酸ビニル系など）、共役ジエン系ポリマーラテックス（メタクリル酸メチル-ブタジエン系、スチレン-ブタジエン系、アクリロニトリル-ブタジエン系、クロロブレン系など）およびポリウレタン樹脂などが挙げられる。次に、親水性を有する樹脂としては、具体的には、ポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシ変性PVA等の変性PVA、澱粉およびその誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースのようなセルロース誘導体、アルギン酸アンモニウム、ポリアクリル酸、ポリ

アクリル酸塩、ポリエチレンオキサイド、水溶性ウレタン樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート系ポリマー、N-ビニルカルボン酸アミドポリマー、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性樹脂等が挙げられる。

【0112】又、上記親水性を有する樹脂を架橋し、硬化させて用いることが好ましく、耐水化剤としては、グリオキサール、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂などのアルデヒド類、N-メチロール尿素やN-メチロールメラミン、メチロール化ポリアミド樹脂などのメチロール化合物、ジビニルスルホンやビス（ β -ヒドロキシエチルスルホン酸）などの活性ビニル化合物、エピクロロヒドリンやポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアミド・ポリアミン・エピクロロヒドリン付加物、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂などのエポキシ化合物、モノクロル酢酸エステルやチオグリコール酸エステルなどのエステル化合物、ポリアクリル酸やメチルビニルエーテル/マレイン酸共重合体などのポリカルボン酸類、ほう酸、チタニルスルフェート、Cu、Al、Sn、V、Cr 塩などの無機系架橋剤、変性ポリアミドポリイミド樹脂などが挙げられる。そのほか、塩化アンモニウム、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などの架橋触媒を併用できる。

【0113】さらに、無機高分子としては、ゾルゲル変換によって形成される無機マトリックスが好ましい。本発明に好ましく適用できるゾルゲル変換が可能な系は、多価元素に結合した結合基が酸素原子を介して網目状構

造を形成し、同時に多価金属は未結合の水酸基やアルコキシ基も有してこれらが混在した樹脂状構造となっている高分子体であって、アルコキシ基や水酸基が多い段階ではゾル状態であり、エーテル結合化が進行するに伴って網目状の樹脂構造が強固となる。また、樹脂組織の親水性度が変化する性質に加えて、水酸基の一部が固体微粒子に結合することによって固体微粒子の表面を修飾し、親水性度を変化させる働きをも併せ持っている。ゾルゲル変換を行う水酸基やアルコキシ基を有する化合物の多価結合元素は、アルミニウム、珪素、チタン及びジルコニウムなどであり、これらはいずれも本発明に用いることができる。親水性層との接着性の観点から、これら樹脂のうち、とくに親水性樹脂が好ましい。

【0114】発熱層に含有させる光熱変換剤としては、前述の光熱変換剤ものと同様のものを用いることができる。発熱層中には、上記した樹脂および光熱変換剤のほかに、発熱層の物理的強度の向上、層を構成する組成物相互の分散性の向上、塗布性の向上、親水性層との接着性向上などの理由で、種々の目的の化合物を添加することができる。これらの添加物には、例として以下のものが挙げられる。

【0115】＜無機微粒子＞これらの添加物としては、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムなどが挙げられ、これらは光熱変換性ではなくても皮膜の強化などに用いることができる。

＜界面活性剤＞本発明の発熱層中には、塗布性を改良するため、ノニオン系及びアニオン系界面活性剤のほか、特開平2-195356号公報に記載されているようなカチオン界面活性剤、含フッ素界面活性剤、及び特開昭59-121044号及び特開平4-13149号公報に記載されている両性界面活性剤を添加することができる。上記界面活性剤の発熱層全固形物中に占める割合は、0.05～15重量%が好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

【0116】発熱層には、場合によりさらに、上記の界面活性剤の添加量の範囲内でフッ素系の界面活性剤を用いることもできる。具体的にはパーフルオロアルキル基を有する界面活性剤が好ましく、カルボン酸、スルホン酸、硫酸エステル及びリン酸エステルのいずれかを有するアニオン型の界面活性剤、又は、脂肪族アミン、第4級アンモニウム塩のようなカチオン型の界面活性剤、又は、ベタイン型の両性界面活性剤、又は、ポリオキシ化合物の脂肪族エステル、ポリアルキレンオキシド縮合型、ポリエチレンイミン縮合型のようなノニオン型界面活性剤などが挙げられる。

【0117】次に、本発明の平版印刷版用原版がオーバーコート層を有する場合について説明する。本発明の平版印刷版用原版は、その画像記録層の汚れを防止することを目的に、該画像記録層上にオーバーコート層を設け

でも良い。この様なオーバーコート層は、主に水溶性高分子化合物からなる。オーバーコート層に含有される水溶性高分子化合物は、オーバーコート層の結着樹脂として機能する。水溶性高分子化合物としては、例えば水酸基、カルボキシ基、塩基性窒素含有基等の基を十分に有する高分子が挙げられる。

【0118】具体的には、ポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシ変性PVA等の変性PVA、アラビアガム、ポリアクリルアミド及びその共重合体、アクリル酸共重合体、ビニルメチルエーテル／無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル／無水マレイン酸共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体、焙焼デキストリン、酵素分解デキストリン、酵素分解エーテル化デキストリン、澱粉およびその誘導体、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースのようなセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニルクロトン酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アルギン酸及びそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩、ポリアクリル酸、ポリ（エチレンオキサイド）、水溶性ウレタン樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、N-ビニルカルボン酸アミドポリマー等が挙げられる。

【0119】なかでも、ポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシ変性PVA等の変性PVA、アラビアガム、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、アクリル酸共重合体、ポリビニルピロリドン、アルギン酸及びそのアルカリ金属塩の使用が好ましい。塗布液中の上記水溶性樹脂の含有量は、3～25重量%が適当であり、好ましい範囲は10～25重量%である。なお、本発明においては上記水溶性樹脂を2種以上混合使用しても良い。

【0120】また、オーバーコート層が含有する他の成分として、画像記録層の熱融着を効果的に行うため、発熱層に記載した光熱変換剤を含有してもよい。また、塗布液中には、そのほかに種々の界面活性剤を添加してもよい。使用できる界面活性剤としてはアニオン界面活性剤又はノニオン界面活性剤が挙げられる。アニオン界面活性剤としては脂肪族アルコール硫酸エステル塩類、脂酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、有機スルホン酸などがあり、鉱酸としては硝酸、硫酸、磷酸等が有用である。鉱酸、有機酸又は無機塩等の少なくとも1種もしくは2種以上併用してもよい。用いられる界面活性剤としては、前述の親水性画像記録層に用いられる界面活性剤と同様なものを用いることができる。界面活性剤は水可溶性層の全固形分当たり、好ましくは0.01～1重量%であり、更に好ましくは0.05～0.5重量%である。

【0121】上記成分の他、必要により湿潤剤としてグ

リセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール等の低級多価アルコールも使用することができる。これら湿潤剤の使用量はオーバーコート層中に0.1～5.0重量%となる量が適当であり、好ましい範囲は0.5～3.0重量%となる量である。以上の他に本発明の平版印刷版用原版のオーバーコート層の塗布液には、防腐剤などを添加することができる。例えば安息香酸及びその誘導体、フェノール、ホルマリン、デヒドロ酢酸ナトリウム等を0.005～2.0重量%の範囲で添加できる。塗布液には消泡剤を添加することもできる。好ましい消泡剤には有機シリコン化合物が含まれ、その添加量は0.0001～0.1重量%の範囲が好ましい。

【0122】つぎに画像記録層、発熱層等を塗設する支持体について述べる。支持体には、寸法的に安定な板状物が用いられる。本発明に用いることができる支持体としては、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ニッケル、ステンレス鋼等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の金属がラミネート又は蒸着された紙もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。好ましい支持体は、ポリエステルフィルム、アルミニウム、又は印刷版上で腐食しにくいSUS鋼板であり、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が好ましい。

【0123】好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられる支持体の厚みはおよそ0.05mm～0.6mm程度、好ましくは0.1mm～0.4mm、特に好ましくは0.15mm～0.3mmである。

【0124】アルミニウム板を粗面化するために先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂

処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているような鉍酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が適している。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸などの酸を含む電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように混合酸を用いた電解粗面化方法も利用することができる。このような粗面化方法のうち、特に特開昭55-137993号公報に記載されているような機械的粗面化と電気化学的粗面化を組合せた粗面化方法が、感脂性画像の支持体への接着力が強いので好ましい。

【0125】上記の如き方法による粗面化は、アルミニウム板の表面の中心線表面粗さ(Ha)が0.3~1.0μmとなるような範囲で施されることが好ましい。粗面化されたアルミニウム板は必要に応じて水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどの水溶液を用いてアルカリエッチング処理がされ、さらに中和処理された後、所望により耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。

【0126】アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、塩酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm²、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。形成される酸化皮膜量は、1.0~5.0g/m²、特に1.5~4.0g/m²であることが好ましい。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、傷が付き易くなる。

【0127】これらの陽極酸化処理の内でも、とくに英国特許第1,412,768号公報に記載されている硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法及び米国特許第3,511,661号公報に記載されている蔞酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。

【0128】支持体と画像記録層の密着性を確保するために支持体表面にシランカップリング剤や、場合によってはチタンカップリング剤を含んだ下塗り液を塗布してもよい。シランカップリング剤は、主に一般式(RO)₃SiR'(R、R'はアルキル基など)で表され、RO基は加水分解してOH基となって支持体表面とエーテル結合で結合し、一方R'基が画像記録層の結着樹脂と加

水分解とエーテル結合形成を行って密着性が向上する。シランカップリング剤としては、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリコシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-(β-アミノプロピル)ジメトキシシランなどが挙げられる。画像記録層との密着性を確保するためには、プラスチック支持体は塗布の前に公知の方法で帯電処理が施される。

【0129】〔製版方法〕次に、この平版印刷版用原版からの平版印刷版の製版方法について説明する。この平版印刷版用原版は、波長760~1200nmの赤外線放射する固体レーザー又は半導体レーザー、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ光や赤外線ランプ露光などの光熱変換型の露光も用いることができる。

【0130】画像の書き込みは、面露光方式、走査方式のいずれでもよい。前者の場合は、赤外線照射方式や、キセノン放電灯の高照度の短時間光を原版上に照射して光・熱変換によって熱を発生させる方式である。赤外線灯などの面露光光源を使用する場合には、その照度によっても好ましい露光量は変化するが、通常は、印刷用画像で変調する前の面露光強度が0.1~10J/cm²の範囲であることが好ましく、0.1~1J/cm²の範囲であることがより好ましい。支持体が透明である場合は、支持体の裏側から支持体を通して露光することもできる。その露光時間は、0.01~1msec、好ましくは0.01~0.1msecの照射で上記の露光強度が得られるように露光強度を選択するのが好ましい。照射時間が長い場合には、熱エネルギーの生成速度と生成した熱エネルギーの拡散速度の競争関係から露光強度を増加させる必要が生じる。

【0131】後者の場合には、赤外線成分を多く含むレーザー光源を使用して、レーザービームを画像で変調して原版上を走査する方式が行われる。レーザー光源の例として、半導体レーザー、ヘリウムネオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、YAGレーザーを挙げることができる。レーザー出力が0.1~300Wのレーザーで照射をすることができる。また、パルスレーザーを用いる場合には、ピーク出力が1000W、好ましくは2000Wのレーザーを照射するのが好ましい。この場合の露光量は、印刷用画像で変調する前の面露光強度が0.1~10J/cm²の範囲であることが好ましく、0.3~1J/cm²の範囲であることがより好ましい。支持体が透明である場合は、支持体の裏側から支持体を通して露光することもできる。

【0132】平版印刷版を製版する際、画像露光した

後、必要であれば非画像部を保護するために版面保護剤（いわゆる、ガム液）を含んだ整面液を塗布する「ガム引き」といわれる工程が行なわれる。ガム引きは、平版印刷版の親水性表面が空気中の微量混入成分の影響を受けて親水性が低下するのを防ぐため、非画像部の親水性を高めるため、製版後印刷するまでの期間又は印刷を中断してから再び開始するまでの間に平版印刷版が劣化するのを防止するため、印刷機に取りつける場合などのように平版印刷版を取り扱う時に指の油、インキなどが付着して非画像がインキ受容性となって、汚れるのを防止するため、更に、平版印刷版を取り扱う時に非画像部及び画像部に傷が発生することを防止するため、などの種々の目的をもって行われる。

【0133】この目的に使用される皮膜形成性を有する水溶性樹脂の好ましい具体例としては、例えばアラビアガム、繊維素誘導体（例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等）及びその変性体、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びその共重合体、アクリル酸共重合体、ビニルメチルエーテル／無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル／無水マレイン酸共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体、焙焼デキストリン、酵素分解デキストリン、酵素分解エーテル化デキストリン等が挙げられる。整面液中の保護剤中の上記水溶性樹脂の含有量は、3～25重量%が適当であり、好ましい範囲は10～25重量%である。なお、本発明においては上記水溶性樹脂を2種以上混合使用しても良い。

【0134】平版印刷版用版面保護剤には、そのほかに種々の界面活性剤を添加してもよい。使用できる界面活性剤としてはアニオン界面活性剤又はノニオン界面活性剤が挙げられる。アニオン界面活性剤としては脂肪族アルコール硫酸エステル塩類、脂酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、有機スルホン酸などがあり、鉱酸としては硝酸、硫酸、磷酸等が有用である。鉱酸、有機酸又は無機塩等の少なくとも1種もしくは2種以上併用してもよい。

【0135】上記成分の他、必要により湿潤剤としてグリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール等の低級多価アルコールも使用することができる。これら湿潤剤の使用量は保護剤中に0.1～5.0重量%が適当であり、好ましい範囲は0.5～3.0重量%である。以上の他に本発明の平版印刷版用版面保護剤には、防腐剤などを添加することができる。例えば安息香酸及びその誘導体、フェノール、ホルマリン、デヒドロ酢酸ナトリウム等を0.005～2.0重量%の範囲で添加できる。版面保護剤には消泡剤を添加することもできる。好ましい消泡剤には有機シリコン化合物が含まれ、その添加量は0.0001～0.1重量%の範囲が好ましい。

【0136】版面保護剤には画像部の感脂性低下を防ぐため有機溶剤を含有させることができる。好ましい有機溶剤には水難溶性のものであり、沸点が約120℃～約250℃の石油留分、例えばジブチルフタレート、ジオクチルアジペートなどの凝固点が15℃以下で沸点が300℃以上の可塑剤が挙げられる。このような有機溶剤は0.05～5重量%の範囲で添加される。版面保護剤は均一溶液型、サスペンション型、エマルジョン型のいずれの形態をも採ることができるが、特に上記のような有機溶剤を含むエマルジョン型において、すぐれた性能を発揮する。この場合、特開昭55-105581号公報に記載されているように界面活性剤を組合せて含有させることが好ましい。

【0137】画像露光され、露光後に水現像され、更に必要であればガム引きを行った印刷版用原版は、印刷機に版を装着し印刷を行うこともできる。また、露光後ただちに（現像工程を経ずに）印刷機に版を装着し印刷を行うこともできる。あるいは、印刷機に印刷版用原版を装着しておいて、レーザーによる画像状の走査露光を行って機上で平版印刷版を形成させることもできる。即ち、本発明の平版印刷版用原版を使用する製版方法では、特に現像処理を経ることなく平版印刷版を製版し得る。

【0138】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。
合成例1<熱可塑性微粒子ポリマーA（疎水性化前駆体A）の作製>

スチレン100g、水200g、界面活性剤XL-102F（ライオン（株）製）（4.7%水溶液）10gを三ツロフラスコに入れ、窒素を注入しながら、80℃に昇温した。その後約30分攪拌後、 $K_2S_2O_8$ を1g添加し、80℃で6時間乳化重合を行い、粒径約0.1 μm のポリスチレン微粒子Aを作成した。

【0139】合成例2<熱可塑性微粒子ポリマーB（疎水性化前駆体B）の作製>

メチルメタクリレート15.0gに、ポリオキシエチレンフェノール水溶液（濃度 9.8×10^{-3} mol/リットル）200mlを加え、250rpmで攪拌しながら、系内を窒素ガスで置換した。この溶液を25℃にした後、セリウム(IV)アンモニウム塩水溶液（濃度 0.984×10^{-3} mol/リットル）10ml添加した。この際硝酸アンモニウム水溶液（濃度 58.8×10^{-3} mol/リットル）を加え、pH1.3～1.4に調整した。その後6時間これを攪拌した。このようにして得られた液の固形分濃度は10.5%であり、平均粒径は0.1 μm であった。

【0140】合成例3<熱可塑性微粒子ポリマーC（疎水性化前駆体C）の作製>

グリジルメタクリレート2.0g、メチルメタクリレート13.0g、ポリオキシエチレンフェノール水溶液

(濃度 9.8×10^{-3} mol/リットル) 200mlを加え、250rpmでかき混ぜながら、系内を窒素ガスで置換する。この液を25℃にした後、セリウム(IV)アンモニウム塩水溶液(濃度 0.984×10^{-3} mol/リットル) 10mlを添加する。この際硝酸アンモニウム水溶液(濃度 5.8×10^{-3} mol/リットル)を加え、pH 1.3~1.4に調整する。その後8時間これを撹拌した。このようにして得られた液の固形分濃度は9.5%であり、平均粒径は0.4 μ mであった。

【0141】合成例4<マイクロカプセルD(疎水性化前駆体D)の作製>

油相成分として、キシレンジイソシアネート40g、トリメチロールプロパンジアクリレート10g、アリルメタクリレートとブチルメタクリレートの共重合体(モル比7/3)10g、パイオニンA41C(竹本油脂製)0.1gを酢酸エチル60gに溶解した。水相成分として、PVA205(クラレ製)の4%水溶液を120g作製した。油相成分および水相成分をホモジナイザーを用いて15000rpmで乳化した。その後、水を40g添加し、室温で30分、さらに40℃で3時間撹拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度は20%であり、平均粒径は0.3 μ mであった。

【0142】合成例5<親水性Agコロイドの調製>
蒸留水228mlとクエン酸ナトリウム水溶液(32wt%) 392mlの混合水溶液を約1℃に冷却し、撹拌しながら、硫酸第一鉄水溶液(30wt%) 70mlを添加した。均一に混合された後、激しく撹拌しながら、硝酸銀水溶液(10wt%) 70mlを30秒以内に添加終了するように添加した。約10分後に撹拌を停止した。出来上がったAgコロイド中の不要な塩類を除去するため、UF装置で水洗を施した。UF装置はAmicon社のCH₂PRS型を用い、フィルターはS₁Y₃₀(カットオフ分子量30,000)を用いた。水洗は、伝導度が約50 μ S/cmになるまで行った。水洗後、Ag濃度が2wt%になるように調整した。Agコロイドの平均粒子サイズは6.5nmであった。

【0143】合成例6<比較用親水性Agコロイドの調製>

クエン酸ナトリウム水溶液(32wt%) 784mlの混合水溶液を約1℃に冷却し、撹拌しながら、硫酸第一鉄水溶液(30wt%) 140mlを添加した。均一に混合された後、激

(画像記録層塗布液組成)

PVA117(クラレ(株)製) 5%水溶液	100	g
コロイダルシリカ 20%水溶液	125	g
ゾルゲル調製液	49.5	g
疎水性化前駆体A	200	g
合成例5で調製した銀コロイド水溶液	20	g
下記赤外光吸収染料(1)	0.05	g
水	505.5	g

【0147】ここに使用したゾルゲル調製液は、下記の組成をもつ。

* しく撹拌しながら、硝酸銀水溶液(10wt%) 140mlを30秒以内に添加終了するように添加した。約10分後に撹拌を停止した。出来上がったAgコロイド中の不要な塩類を除去するため、UF装置で水洗を施した。UF装置はAmicon社のCH₂PRS型を用い、フィルターはS₁Y₃₀(カットオフ分子量30,000)を用いた。水洗は、伝導度が約50 μ S/cmになるまで行った。水洗後、Ag濃度が2wt%になるように調整した。Agコロイドの平均粒子サイズは15nmであった。

【0144】〔実施例1〕

<アルミニウム支持体の作製> 99.5質量%アルミニウムに、銅を0.01質量%、チタンを0.03質量%、鉄を0.3質量%、ケイ素を0.1質量%含有するJIS A105のアルミニウム材の厚み0.24mm圧延板を、400メッシュのパミストン(共立窯業製)の20質量%水性懸濁液と、回転ナイロンブラシ(6,10-ナイロン)とを用いてその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。次に、10質量%水酸化ナトリウム水溶液に70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗した。更に、20質量%硝酸水溶液で中和し、水洗した。得られたアルミニウム板を1.0質量%硝酸水溶液(硝酸アルミニウム0.5質量%含有)中で、陽極時電圧12.7ボルト、陽極時電流量に対する陰極時電流量の比が0.9、陽極時電流量160クロン/dm²の条件の矩形波交番波形の電流を用いて電解粗面化処理を行った。得られた基板の表面粗さは、0.6 μ m(Ra表示)であった。この処理に続いて、40℃の1質量%水酸化ナトリウム水溶液中に30秒間浸漬して、エッチングした後、水洗した。次に、55℃、30質量%の硫酸水溶液中に1分間浸漬した。さらに、35℃の硫酸20質量%水溶液(アルミニウム0.8質量%含有)中で直流電流を用いて、陽極酸化皮膜質量が2.5 g/dm²となるように陽極酸化処理を行った。これを水洗、乾燥して支持体を作製した。

【0145】<画像記録層の塗設> 下記組成からなる水系塗布液を調製し、前記アルミニウム支持体上にバーコーターにて、乾燥膜質量が3.0 g/m²になるように塗布を行い、次いでオーブンにて100℃10分間乾燥した。

【0146】

【0148】

(ゾルゲル調製液：室温、2時間熟成)

テトラエトキシシラン

エタノール

0.1モル/リットル硝酸

15.0g

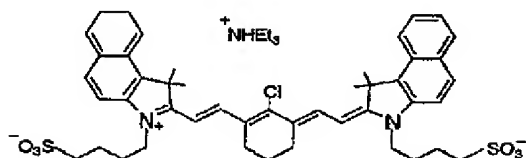
30.0g

4.5g

【0149】

【化12】

赤外光吸収染料(1)



【0150】得られた平版印刷版用原版の表面の水滴接触角を測定したところ、拡張濡れを示して非常に親水性の高い表面であった。

【0151】＜画像形成＞水冷式40W赤外線半導体レーザーを搭載したクレオ社製トレンドセッター3244VFSにて、出力8.5W、外面ドラム回転数100rpm、版面エネルギー200mJ/cm²、解像度2400dpiの条件で露光し、露光部表面に熱融着した画像領域が形成された。この印刷版の照射領域表面の水滴接触角は1*

10

*0.8度を示し、疎水性の高い表面に変化した。その後現像処理することなく、製版した。

【0152】＜印刷＞印刷機にRYOBI-3200MCDを用い、湿し水にEU-3(富士写真フイルム(株)製)の1容量%水溶液を用い、インキはGEOS(N)墨を用いた。はじめに、湿し水の供給を行い、次いでインキを供給して印刷を開始し、10,000枚まで印刷汚れがなく、高品質な印刷物が得られた。

【0153】〔実施例2～4〕実施例1の疎水性化前駆体Aを疎水性化前駆体B、CおよびDに各々変更し、実施例1と同様に平版印刷版用原版を作製した。得られた印刷版用原版表面の水滴接触角を測定したところ、いずれも拡張濡れを示して非常に親水性の高い表面であった。次いで、同様に画像形成、印刷評価を行った結果を表1に示す。

【0154】

【表1】

表1

実施例	疎水性化前駆体	照射部水滴接触角	耐刷性
2	B	105°	10,000枚
3	C	111°	10,000枚
4	D	114°	10,000枚

【0155】〔実施例5～10〕実施例1において、画像記録層用の塗布液に用いた合成例5のAgコロイド2質量%に代えて、下記表2に示される金属コロイド2質量%溶液を用いて調製した以外は、実施例1と同様に版材を作成した。このようにして作製した平版印刷版用原版表面の水滴接触角を測定したところ、いずれも拡張濡れを示し、非常に親水性の高い表面であった。像様照射※

※によって得られた印刷版の照射領域表面の金属コロイドおよびポリスチレン微粒子が熱融着した領域の水滴接触角は表2に示す通りであり、着肉は均一で非画像部の地汚れもなく良好な印刷物を得た。さらに10,000枚まで印刷汚れがなく、高品質な印刷物が得られた。

【0156】

【表2】

表2

実施例	金属コロイド*	平均直径(nm)	照射部水滴接触角	耐刷性
5	Au	4.5	109°	10,000枚
6	Pt	2.8	114°	10,000枚
7	Pd	3.5	105°	10,000枚
8	Cu	9.0	118°	10,000枚
9	Ag/Pt	5.5	102°	10,000枚
10	Ag/Pd	6.5	106°	10,000枚

【0157】〔実施例11〕実施例1のアルミニウム支持体と画像記録層の間に下記組成の発熱層を設けた以外は、実施例1と同様に版材を作成した。

＜発熱層の作製＞下記組成の塗布液を調整し、上記の陽★

ブチラール樹脂BM-S(積水化学(株)製) 10%MEK溶液

カーボンブラック分散物(固形分21%)

MEK(メチルエチルケトン)

59g

13.5g

62.7g

【0159】次いで、レーザー露光による像様照射および、印刷評価を行った。結果は、実施例1と比較して、

★極酸化アルミニウム支持体上に、1.0g/m²厚の発熱層を作成した。

【0158】

さらに少ない露光エネルギー(版面エネルギー120mJ/cm²)で画像形成が可能であり、実施例1と同様に、10,000枚まで印刷汚れがなく、高品質な印刷物が得られた。

【0160】〔実施例12〕下記組成からなる水系塗布*
(オーバーコート層塗布液組成)

ポリアクリル酸(平均分子量20,000)10%溶液
前記赤外光吸収染料(1)(1質量%水溶液)

350 g
2.5g

【0162】実施例1と比較して、さらに少ない露光エネルギー(版面エネルギー100mJ/cm²)で画像形成が可能であり、実施例1と同様に、10,000枚まで印刷

*液を調製し、実施例11記載の平版印刷版用原版の親水性画像記録層上にバーコーターで0.5g/m²の乾燥膜厚になるようにオーバーコート層を塗布し、オープン中で100℃1分間乾燥した。

【0161】

※接触角は102°であり、刷り始めの着肉は均一であったが、2,000枚で着肉不良が生じ耐刷性の低下が認められた。

【0163】〔比較例1〕(赤外光吸収染料なし)
実施例1において、画像記録層用の塗布液に用いた赤外光吸収染料(1)を除いた以外は、実施例1と同様に版材を作成した。このようにして作製した平版印刷版用原版表面の水滴接触角を測定したところ、いずれも拡張濡れを示し、非常に親水性の高い表面であった。実施例1と同様の露光エネルギーにより像様照射して得られた印刷版の照射領域表面の金属コロイドおよびポリスチレン微粒子が熱融着した領域の水滴接触角は96°であり、刷り始めの着肉は均一であったが、5,000枚で着肉不良が生じ耐刷性の低下が認められた。

【0165】〔比較例3〕(大サイズ金属微粒子)

実施例1において、画像記録層用の塗布液に用いた銀コロイドを合成例6に示す粒子径の大きい銀コロイドに変更した以外は、実施例1と同様に版材を作成した。このようにして作製した平版印刷版用原版表面の水滴接触角を測定したところ、いずれも拡張濡れを示し、非常に親水性の高い表面であった。実施例1と同様の露光エネルギーにより像様照射して得られた印刷版の照射領域表面のポリスチレン微粒子が熱融着した領域の水滴接触角は63°であり、十分疎水化することができず、刷り始めの着肉も不均一であり、良好な印刷物が得られなかった。

【0164】〔比較例2〕(金属微粒子なし)

実施例1において、画像記録層用の塗布液に用いた銀コロイドを除いた以外は、実施例1と同様に版材を作成した。このようにして作製した平版印刷版用原版表面の水滴接触角を測定したところ、いずれも拡張濡れを示し、非常に親水性の高い表面であった。実施例1と同様の露光エネルギーにより像様照射して得られた印刷版の照射領域表面のポリスチレン微粒子が熱融着した領域の水滴※

【0166】

【発明の効果】本発明の平版印刷版用原版は、感光層に疎水性化前駆体と光熱変換剤と金属微粒子とを含有することにより、現像処理を必要としないで簡易に製版でき、直接に印刷機に装着して製版することも可能で、しかも耐刷性にすぐれ、印刷面上の印刷汚れも少なく、レーザー光による走査型の画像露光方式によって容易に製版でき、画像部と非画像部との識別性に優れる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA12 AC08 AD01 AD03
BH03 CC08 CC20 FA03 FA10
2H096 AA00 AA07 BA16 BA20 EA04
2H114 AA04 AA24 BA01 DA04 DA15
DA25 DA38 DA51 DA73 DA78
EA01 EA03 EA04 GA03 GA05
GA06 GA08 GA09 GA34 GA38